

INSTITUTUL POLITEHNIC „GH. ASACHI” IAȘI
Facultatea de Chimie Industrială

LUCRĂRI PRACTICE ȘI PROBLEME DE CHIMIE

pentru studenții anilor I-ai facultăților de
tehnologia construcțiilor de mașini și de mecanică

iași — 1991



INSTITUTUL POLITEHNIC "GH. ASACHI" IASI
Facultatea de chimie industrială

LUCRARI PRACTICE SI PROBLEME DE
C H I M I E

pentru studenții anilor I ai facultăților de tehnologia
construcțiilor de mașini și de mecanică

IASI - 1990

Indrumarul a fost elaborat pe baza programei analitice a cursului de chimie, predat studenților din anii I ai facultăților de tehnologia construcțiilor de mașini și de mecanică, stabilită la cel de-al I.º-lea schimb de experiență al titularilor acestei discipline, care a avut loc la Institutul politehnic "Gh. Asachi" din Iași, în zilele de 9 și 10 noiembrie 1988.

Înmulțirea a fost aprobată de Ministerul Învățămîntului prin planul intern de tipărituri pe anul 1989.

Manuscrisul a fost analizat și aprobat de colectivul Catedrei de chimie generală de la Facultatea de chimie industrială a Institutului politehnic "Gh. Asachi" din Iași.

Referenți științifici:

Prof.dr.doc.ing. VASILE ABABI

Prof.dr.ing. VASILE MERTICARU

Conf.dr.șim. NICOLAE BILBA

Colectivul de autori

Prof.dr.ing. GHEORGHE MIHAILĂ, Institutul politehnic
"Gh. Asachi" din Iași;

Conf.dr. ELENA VERMEȘAN, Institutul politehnic din
Cluj - Napoca;

Conf.dr. CONSTANTIN LUCA, Institutul politehnic
"Gh. Asachi" din Iași;

Conf.dr. PETRU ONU, Institutul politehnic "Gh. Asachi" din
Iași;

Prof. dr. GAVRIL NIAC, Institutul politehnic din Cluj-Napoca;

Conf.dr.ing. GHEORGHE DUMITRU, Universitatea din Sibiu;

Sef.lucr. OCTAV PÎNTEA, Institutul de petrol și gaze din
Ploiești.

P r e f a ță

Indrumarul intitulat "Lucrări practice și probleme de chimie" se adresează studenților din anul I, ai facultăților de tehnologia construcțiilor de mașini și mecanică, curs de zi și seară.

Structura și obiectul îndrumarului are la bază tematica cursului de chimie, ce se predă acestor studenți în semestrul I și are drept scop îmbunătățirea activității de învățare a chimiei prin lucrări practice și probleme, urmînd o programă unitară. Prin conținutul său, îndrumarul dă posibilitatea studenților să-și însușească numeroase noțiuni teoretice și practice, precum și tehnica rezolvării de probleme, făcîndu-le mai accesibil cursul de chimie.

Indrumarul constă dintr-un număr de 39 lucrări practice, grupate în nouă capitole, precedate de măsuri de tehnica securității muncii, norme de prevenire și stingerea incendiilor și instrucțiuni de lucru în laboratorul de chimie. La sfîrșitul fiecărui capitol s-au prezentat probleme rezolvate și probleme propuse. Lucrările practice și problemele se referă la soluții, termodinamică și cinetica chimică, electrochimie, coroziunea și protecția anticorozivă a metalelor, compuși macromoleculari, combustibili și lubrifianti. Tot în acest îndrumar, apare pentru prima dată un capitol ce cuprinde lucrări demonstrative pentru cursul de chimie. Este vorba de unele experiențe interesante, atractive și ușor de realizat în timp scurt, cum ar fi: reacția aluminotermică, explozia termică, pile locale în coroziune, policondensarea liniară, modelarea la calculator a unei reacții simple, modelarea la calculator a exploziei termice etc.

Fiecare capitol este prevăzut cu cîteva noțiuni introductive, în care sînt prezentate principalele aspecte teoretice ale tematicii și importanța acestora, urmate de lucrările practice și probleme rezolvate și propuse.

La selectarea lucrărilor practice s-a avut în vedere și baza materială a laboratoarelor noastre, astfel încît, lucrările să poată fi executate de toate grupele de studenți, la un nivel teh-

nic și științific ridicat și în deplină securitate a muncii.

Referatele lucrărilor practice constau dintr-o prezentare foarte concisă a temei, descrierea aparaturii folosite, modul de lucru, înregistrarea și interpretarea rezultatelor. Redactarea acestora s-a făcut pe baza unei bibliografii recente și pe baza experienței proprii a autorilor.

Anexele de la sfârșitul îndrumarului, fiind în strînsă legătură cu lucrările practice cît și ^{cu} problemele propuse, vin mult în sprijinul studenților, prin datele ce le cuprind, evitîndu-se consultarea tabelelor de specialitate.

Autorii sînt deosebit de recunoscători referenților științifici pentru sugestiile și indicațiile date pe parcursul elaborării prezentului îndrumar.

Fiind prima ediție, elaborată prin colaborarea mai multor titulari din centre universitare diferite, autorii sînt convinși că lucrarea poate suferi îmbunătățiri ulterioare, fapt pentru care, toate observațiile și sugestiile cititorilor vor fi întîmpinate cu deosebită atenție, recunoștință și mult interes.

Iași, 11 iunie 1990

Autorii

C U P R I N S

Prefață	pag. 4
MASURI DE TEHNICA SECURITATII MUNCII, NORME DE PREVENIREA SI STINGEREA INCENDIILOR SI INSTRUCTIUNI DE LUCRU IN LABORATORUL DE CHIMIE	10
A. Măsurî de tehnica securității muncii	11
B. Norme de prevenirea si stingerea incendiilor în laborator	15
C. Instrucțiuni de lucru	16
Cap. I. USTENSILE, APARATE SI OPERATII DE LABO- RATOR	17
I.1. Ustensile de laborator	17
I.1.1. Vase și ustensile din sticlă	17
I.1.2. Vase și ustensile din ceramică	20
I.1.3. Ustensile metalice	21
I.2. Procese și operații de laborator	23
I.2.1. Încălzirea	23
I.2.1.1. Măsurarea temperaturii	23
I.2.1.2. Instrumente pentru măsurarea tem- peraturii	24
I.2.2. Filtrarea	28
I.2.3. Balanța analitică și cîntărirea	29
I.2.4. Măsurarea volumului lichidelor	33
Cap. II. SOLUTII	37
II.1. Generalități	37
II.2. Prepararea soluțiilor	39
Lucrarea II.1. PREPARAREA SI TITRAREA UNEI SOLU- TII DE NaOH 0,1 n	42
Lucrarea II.2. PREPARAREA SI TITRAREA UNEI SOLU- TII DE HCl 0,1 n	45
Lucrarea II.3. DETERMINAREA DURITATII APEI	48
Lucrarea II.4. TITRAREA POTENTIOMETRICA	54
Lucrarea II.5. DETERMINAREA SCADERII PUNCTULUI DE SOLIDIFICARE AL SOLUTIILOR PATA DE CEL AL SOLVENTILOR	59
Probleme rezolvate	67
Probleme propuse	69

Cap. III. TERMODINAMICA SI CINETICA CHIMICA	71
III.1. Termodinamica	71
Lucrarea III.1. DETERMINAREA ENTALPIEI DE DIZOLVARE A HIDROXIDULUI DE SODIU	74
Lucrarea III.2. DETERMINAREA ENTALPIEI DE NEUTRALIZARE	78
Lucrarea III.3. VERIFICAREA LEGII LUI HESS	81
III.2. Echilibrul chimic	83
Lucrarea III.4. DEPLASAREA ECHILIBRULUI CHIMIC	84
III.3. Cinetica chimică	90
Lucrarea III.5. DEPENDENTA VITEZEI DE REACTIE DE CON- CENTRATIE	93
Lucrarea III.6. DEPENDENTA VITEZEI DE REACTIE DE TEM- PERATURA	99
Probleme rezolvate	102
Probleme propuse	106
Cap. IV. ELECTROCHIMIE	108
Lucrarea IV.1. DETERMINAREA POTENTIALULUI DE ELECTROD AL METALELOR	108
Lucrarea IV.2. RAFINAREA ELECTROLITICA A CUPRULUI	116
Probleme rezolvate	120
Probleme propuse	121
Cap. V. COROZIUNEA METALELOR SI PROTECTIA ANTICOROZIVA	123
V.1. Generalități	123
Lucrarea V.1. DETERMINAREA COROZIUNII ALUMINIULUI SI ZINCULUI IN MEDII CU DEPOLARIZARE DE HIDROGEN	127
Lucrarea V.2. PROTECTIA METALELOR IMPOTRIVA COROZIUNII PRIN ZINCARE	134
Lucrarea V.3. DETERMINAREA VITEZEI DE COROZIUNE A META- LELOR LA TEMPERATURI RIDICATE	142
Lucrarea V.4. PROTECTIA ALUMINIULUI IMPOTRIVA COROZIU- NII PRIN OXIDARE ANODICA	146
Probleme rezolvate	150
Probleme propuse	152
Cap. VI. COMPUSI MACROMOLECULARI	153
Lucrarea VI.1. DETERMINAREA REZISTENȚEI MASELOR PLAS- TICE LA ACTIUNEA AGENTILOR CHIMICI	156
Lucrarea VI.2. METALIZAREA MASELOR PLASTICE	161

Lucrarea VI.3. DETERMINAREA GRADULUI DE GOMFLARE A CAUCIUCULUI	166
Probleme propuse	169
Cap. VII. COMBUSTIBILI	170
Lucrarea VII.1. DETERMINAREA PUTERII CALORICE A COMBUSTIBILILOR SOLIZI	172
Lucrarea VII.2. DETERMINAREA PUTERII CALORICE A COMBUSTIBILILOR GAZOSI	182
Lucrarea VII.3. DETERMINAREA PUTERII CALORICE A COMBUSTIBILILOR LICHIZI	191
Lucrarea VII.4. DETERMINAREA INDICELUI DIESEL SI A CIFREI CETANICE A UNEI MOTORINE	197
Lucrarea VII.5. DETERMINAREA CIFREI DE IOD A UNEI BENZINE	206
Probleme rezolvate	210
Probleme propuse	214
Cap. VIII. LUBRIFIANTI	214
Lucrarea VIII.1. DETERMINAREA VISCOZITATII	216
Lucrarea VIII.2. DETERMINAREA PUNCTULUI DE INFLAMA- BILITATE SI DE APRINDERE	223
Lucrarea VIII.3. DETERMINAREA CIFREI DE ACIDITATE	228
Lucrarea VIII.4. DETERMINAREA PUNCTULUI DE PICURARE A UNSORILOR LUBRIFIANTE	231
Probleme rezolvate	237
Probleme propuse	238
Cap. XI. LUCRARI DEMONSTRATIVE PENTRU CURSUL DE CHIMIE	240
Lucrarea IX.1. REACTIA ALUMINOTERMICA	240
Lucrarea IX.2. CALDURA LATENTA DE TOPIRE, TOPITURA SUPRARACITA SI PROVOCAREA CRISTALIZARII PRIN INSAMINTARE	242
Lucrarea IX.3. EXPLOZIA TERMICA	243
Lucrarea IX.4. VITEZA DE PROPAGARE A FLACARII	244
Lucrarea IX.5. ROLUL PILELOR LOCALE IN COROZIUNE. PASIVARE	245
Lucrarea IX.6. COROZIUNEA PRIN PILE LOCALE CAUZATE DE TENSIUNI MECANICE	247
Lucrarea IX.7. POLICONDENSAREA LINIARA	249

Lucrarea IX.8.	POLICONDENSAREA RETICULATA	251
Lucrarea IX.9.	MODELAREA LA CALCULATOR: CINETICA UNOR REACTII SIMPLE	252
Lucrarea IX.10.	MODELAREA LA CALCULATOR: EXPLOZIA TERMICA	253
ANEXA A.1.	Barem de materiale care intră în dotarea posturilor de prim ajutor	258
ANEXA C.1.	Fişa colectivă de instructaj	259
ANEXA III.1.	Entalpii de formare standard	260
ANEXA IV. 1.	Potenţialele standard ale unor elemente	261
ANEXA IV.2.	Elemente chimice	262
ANEXA V.1.1.	Soluţii de curăţire chimică a produ- selor de coroziune	265
ANEXA VII.1.	Presiunea vaporilor saturaţi de apă la diferite temperaturi	266
ANEXA VII.2.	Transformarea densităţii $d_{15,56}^{15,56}$ în d_4^{20} şi invers	267
ANEXA VII.3.	Coeфициent de corecţie pentru tem- peratură	267
Bibliografie		268

MASURI DE TEHNICA SECURITATII MUNCII, NORME DE
PREVENIREA SI STINGEREA INCENDIILOR SI INSTRUC-
TIUNI DE LUCRU IN LABORATORIUL DE CHIMIE.

In toate sectoarele de activitate din țara noastră, protecția muncii constituie o parte integrantă a procesului de muncă și este obligatorie în temeiul Legii nr.5 din 1965. Aceasta are drept scop, crearea celor mai bune condiții de muncă în vederea prevenirii accidentelor și a îmbolnăvirilor profesionale.

Măsurile de protecție a muncii se stabilesc prin norme de tehnica securității muncii pe locuri de muncă, mașini, utilaje, aparate, instalații, echipamente și procese tehnologice.

Conform art. 15 din Legea nr.5/1965 cu privire la protecția muncii, "Ministerul Educației și Învățământului va lua măsuri ca planurile de învățământ și programele analitice ale cursurilor de calificare cu durată scurtă, ale școlilor profesionale și școlilor tehnice, precum și a institutelor de învățământ superior să cuprindă cursuri speciale sau capitole de protecția muncii".

Ca membru al unui colectiv de muncă, orice persoană are îndatorirea, conform art. 20 din Codul Muncii de a respecta normele de protecție a muncii și de a contribui la prevenirea și înlăturarea oricăror situații care ar putea pune în primejdie viața, integritatea corporală sau sănătatea oamenilor, ori a bunurilor materiale.

In cadrul măsurilor de protecție a muncii un rol deosebit revine activității permanente de propagandă a tehnicii securității muncii, în vederea cunoașterii cât mai amănunțită, a legilor, ^{și a normelor de} decretelor ^{de} prevenire și stingere a incendiilor (P.S.I.).

Laboratorul de chimie constituie un loc de muncă și instruire extrem de complex. Aici se execută lucrări experimentale, care prin specificul lor, determină posibilități diferite de accidentare, care, însă, pot fi evitate prin respectarea normelor de tehnica securității muncii.

Accidentul de muncă se definește a fi o vătămare a organismului, precum și intoxicația acută profesională, survenite în timpul procesului de muncă și care provoacă incapacitate de muncă de cel puțin o zi, invaliditate sau deces (M.C.M. nr.2896/4.01.1967).

Principalii factori de pericolozitate care pot genera accidente sau îmbolnăviri profesionale sînt :

- operații cu lichide agresive ce provoacă arsuri;
- degajările de substanțe inflamabile;
- acțiunea carentului electric;
- acțiunea căldurii;
- zgomotul ;
- vibrațiile;
- degajări de substanțe toxice;
- exploziile datorate unor materiale explozive, unor amestecuri ce devin explozibile, sau datorită presiunilor înalte.

În mare parte acești factori de risc sînt evitați prin amenajarea și dotarea corespunzătoare a laboratorului de chimie și prin însușirea de către studenți a regulilor de protecție a muncii, specifice acestui laborator.

A. Măsuri de tehnica securității muncii

Înainte de a enumera principalele măsuri de tehnica securității muncii în activitatea de laborator, prezentăm, mai întâi, accidentele posibile și măsurile de prim ajutor.

A.1. Accidente

Categoriile mari de accidente care pot fi produse în laboratorul de chimie sînt următoarele :

Intoxicații. După modul în care se produc, acestea pot fi: intoxicații acute cauzate de pătrunderea unei substanțe toxice în organism în intervalul scurt de timp și într-o cantitate care depășește limita admisă; intoxicații cronice care rezultă în urma pătrunderii în organism, în timp îndelungat, în cantități ^{mici} a substanțelor toxice, substanțe care se acumulează.

Pătrunderea substanțelor toxice are loc prin aparatul respirator, prin inspirare de gaze, vapori, fum, ceață sau prin tubul digestiv și prin piele.

Pentru cunoașterea și prevenirea intoxicațiilor, recomandăm studierea Decretului nr. 466/1979 privind regimul produselor și substanțelor toxice.

Arsuri. După proveniență arsurile pot fi: arsuri termice, rezultate din contactul cu compuși fierbinți sau în urma aprinderii substanțelor inflamabile; arsuri chimice, rezultate din contactul cu substanțe caustice, acizi concentrați, brom etc.

Traumatisme. Prin lovire cu un corp solid se produc răni mai

mult sau mai puțin grave. Acest fel de accidente pot proveni din manevrarea greșită a aparatelor grele, a buteliilor, din explozii, din depozitarea materialelor în spațiu de circulație al laboratoarelor etc.

Electrocutări. Contactul cu curent electric se poate produce datorită montării defectuoase a aparatelor electrice, adică fără legătură la pământ, cu prize defecate, de cabluri neizolate etc. Cazuri frecvente de electrocutări în laboratoare se întâlnesc, mai ales atunci când, personal necalificat încearcă repararea unor aparate electrice sau a prizelor, fără a lua în prealabil măsurile de protecție strict necesare.

Pentru prevenirea arsurilor, a traumatismelor și a electrocutărilor, recomandăm studierea Decretului nr. 400/1981 pentru instituirea unor reguli privind exploatarea și întreținerea instalațiilor, utilajelor și mașinilor, întărirea ordinii și disciplinei în muncă în unitățile cu foc continuu sau care au grad ridicat de pericol în exploatare.

În scopul prevenirii tuturor accidentelor enumerate mai sus, se pot lua o serie de măsuri, care privesc protecția personală, manipularea corectă a aparatelor, a sticlăriei și a substanțelor chimice. Protecția personală se asigură cu ajutorul unui echipament adecvat și anume: halat, gurtă de cauciuc, ochelari, măști de gaze etc. Purtarea halatului este obligatorie pentru orice persoană care lucrează în laborator. Halatul trebuie să fie în permanență curat pentru a nu constitui el înșuși o sursă de substanțe toxice și inflamabile.

A.2. Măsuri de prim ajutor

La fiecare loc colectiv de muncă trebuie să se cunoască un minim de măsuri de prim ajutor și, totodată, trebuie să se dispună de mijloacele necesare.

Primul ajutor în caz de intoxicații. Intoxicatul este scos din încăperea în care s-a produs intoxicarea și este culcat într-o încăpere bine aerisită. Se vor înlătura hainele care îi pot deranja respirația și cele care îi sînt imbibate cu substanțe toxice. Dacă accidentatul nu respiră i se va face respirație artificială. În primele două ore de la intoxicarea prin înghițire a substanțelor toxice, se va proceda astfel :

- în cazul bazelor, i se dă accidentatului să bea cit mai repede zeamă de lămie sau oțel diluat (1:5), iar apoi lapte amestecat cu ou crud;

- în cazul acizilor, i se dă lapte amestecat cu ou și magnezie calcinată.

Atenție ! Nu se vor provoca vărsături la mai mult de două ore de la înghițirea substanțelor toxice, deoarece, după acest interval, substanțele au erodat pereții esofagului și stomacului, iar eforturile pot provoca perforarea acestora.

Primul ajutor în caz de arsuri. Pentru arsurile de suprafață se recomandă ungerea cu soluție concentrată de tanin; aceasta face să dispară durerea și previne formarea bășicilor. În cazul arsurilor profunde sau de suprafață mare, nu se va întrebuiți tanin și se va apela la ajutorul medicului.

În cazul arsurilor provocate de substanțe chimice se vor îndepărta hainele stropite cu reactivi și se va spăla pielea cu apă multă. După spălare se va proceda astfel :

- la arsurile cu acizi se va spăla suprafața arsă cu bicarbonat de sodiu 2% până când rana nu mai dă reacție acidă cu hirtia de Congo;

- arsurile cu hidroxizi se spală cu soluție 2% acid boric sau acid acetic. După neutralizare, se unge locul arsurii cu vaselină și se aplică un pansament sterilizat.

Pentru acordarea primului ajutor, în fiecare laborator trebuie să existe o trusă medicală, care, în mod obligatoriu, conține materialele prezentate în Anexa A.1.

A.3. Măsuri de protecția muncii

Pentru desfășurarea în bune condițiuni a lucrărilor de laborator, astfel încât acestea să-și atingă scopul propus, recomandăm însușirea și respectarea normelor de protecție a muncii, rezumate mai jos.

1. Nu atingeți substanțele cu mîna decît atunci cînd se indică acest lucru. Spălați-vă pe mîini înainte de a părăsi laboratorul.

2. Nu gustați niciodată substanțele chimice.

3. Cînd vreți să mirosiți o substanță, nu țineți nasul direct deasupra vasului. Aduceți o mică cantitate de vapori spre voi printr-o mișcare circulară a mîinii deasupra vasului.

4. Tot timpul activității de laborator purtați halat. Cînd vi se indică, purtați ochelari de protecție.

5. Sticla fierbinte se răcește într-un timp mai îndelungat. Amintiți-vă că sticla fierbinte arde la fel cu sticla rece. Arsurile pielii se ude cu apă rece.

6. Un foc mic se înăbușă cu o cîrpă. Asigurați-vă că știți cu precizie locul unde se găsește extingtorul în laborator, pentru focuri mai mari.

7. Dacă se vassă acid sau alt compus, apălați-l imediat cu apă rece.

8. Verificați eticheta de pe orice sticlă de reactivi (sticlă de stocare) cu atenție înainte de a folosi o parte din conținutul sticlei. Citiți de două ori eticheta ca să fiți siguri că ați folosit sticla potrivită, pentru a evita consecințele grave.

9. Sticla cu reactivi nu se impurifică.

10. Se va lua din sticla de stocare numai cantitatea minimă de reactiv necesar. Lichidele se păstrează în eprubete, în sticle sau pahare curate. Substanțele solide se păstrează pe o sticlă de ceas sau în recipiente mici. Reactivul se etichetează adecvat.

11. Pentru manipularea substanțelor solide se va folosi o spatulă curată.

12. Lichidele se măsoară cu pipeta. Nu se introduce niciodată pipeta în sticla de stocat reactivi, cu excepția pipetei cu care este eventual echipată sticla. Se va transvaza din soluția respectivă o anumită cantitate într-un pahar curat, din care se va lua cu pipeta.

13. Pipeta se umple, în general, prin aspirare cu gura. Dacă se lucrează cu un lichid coreziv sau toxic este interzisă pipetarea cu gura. Se va folosi în acest caz "para" de cauciuc.

14. Niciodată nu se pun în flacăn substanțele nefolosite.

15. Când se utilizează din reactivii de stocare, dopurile sticlelor de reactivi se păstrează curate și se pun la loc după utilizare.

16. Aruncați toate solidele, sticle sparte și hîrtille de care nu mai aveți nevoie în borcane cu respuri sau containere cu însemnul "sticlă" respectiv "hîrtie". Nu aruncați niciodată bețe de chibrit, hîrtie de filtru sau solide insolubile în chiuvetă. Reziduurile lichide trebuie aruncate prin spălare în chiuveta plină cu apă.

17. După spălare, vasele de sticlă se clătesc cu apă distilată.

18. Pentru reacțiile care degajă vapori toxici, se vor utiliza nișe destinate acestui scop și echipate corespunzător.

19. La introducerea tuburilor de sticlă prin dopuri perforate, de plută sau de cauciuc, protejați mâinile prin înfășurarea tubului într-o cîrpă și țineți cu mina de tub într-un punct apropiat de capătul care trebuie introdus în gaura respectivă. Pentru ca introdu-



6. Un foc mic se înăbușă cu o cirpă. Asigurați-vă că știți cu precizie locul unde se găsește extingtorul în laborator, pentru focuri mai mari.

7. Dacă se varsă acid sau alt compus, apălați-l imediat cu apă rece.

8. Verificați eticheta de pe orice sticlă de reactivi (sticlă de stocare) cu atenție înainte de a folosi o parte din conținutul sticlei. Citiți de două ori eticheta ca să fiți siguri că ați folosit sticla potrivită, pentru a evita consecințele grave.

9. Sticla cu reactivi nu se impurifică.

10. Se va lua din sticla de stocare numai cantitatea minimă de reactiv necesar. Lichidele se păstrează în eprubete, în sticle sau pahare curate. Substanțele solide se păstrează pe o sticlă de ceas sau în recipiente mici. Reactivul se etichetează adecvat.

11. Pentru manipularea substanțelor solide se va folosi o spatulă curată.

12. Lichidele se măsoară cu pipeta. Nu se introduce niciodată pipeta în sticla de stocat reactivi, cu excepția pipetei cu care este eventual echipată sticla. Se va transvaza din soluția respectivă o anumită cantitate într-un pahar curat, din care se va lua cu pipeta.

13. Pipeta se umple, în general, prin aspirare cu gura. Dacă se lucrează cu un lichid coroziv sau toxic este interzisă pipetarea cu gura. Se va folosi în acest caz "para" de cauciuc.

14. Niciodată nu se pun în flacără substanțele nefolosite.

15. Când se utilizează din reactivii de stocare, dopurile sticlelor de reactivi se păstrează curate și se pun la loc după utilizare.

16. Aruncați toate solidele, sticle sparte și hîrtiile de care nu mai aveți nevoie în borcane cu respuși sau containere cu însemnul "sticlă" respectiv "hîrtie". Nu aruncați niciodată bețe de chibrit, hîrtie de filtru sau solide insolubile în chiuvetă. Reziduurile lichide trebuie aruncate prin spălare în chiuveta plină cu apă.

17. După spălare, vasele de sticlă se clătesc cu apă distilată.

18. Pentru reacțiile care degajă vapori toxici, se vor utiliza nișe destinate acestui scop și echipate corespunzător.

19. La introducerea tuburilor de sticlă prin dopuri perforate, de plută sau de cauciuc, protejați mâinile prin înfășurarea tubului într-o cirpă și țineți cu mina de tub într-un punct apropiat de capătul care trebuie introdus în gaura respectivă. Pentru ca introdu-



cerea tubului să se facă mai ușor, folosiți și un lubrifiant, de exemplu apa.

20. Raportați imediat conducătorului de lucrări orice accident chiar și o rănire minoră.

21. Păstrați și lăsați curată aparatura și masa pe care lucrați.

22. Nu utilizați masa și sticlăria de laborator pentru mîncat și băut.

B. Norme de prevenirea și stingerea incendiilor în laborator

1. Nu fumați în laborator.

2. Nu blocați căile de acces, accesul la hidranți, accesul la stingătoare.

3. Nu depozitați cirpele utilizate la curățenie pe calorifere sau în apropierea surselor de căldură. Acestea se depozitează în containere metalice, prevăzute cu capac.

4. Efectuați experiențele sub directă supraveghere a cadrelor didactice.

5. Nu blocați ferestrele cu pacheta, materiale sau aparate.

6. Nu lăsați să funcționeze aparatele electrice fără a fi supravegheate. Periodic acestea vor fi verificate de personal specializat și autorizat.

7. Nu păstrați în laborator substanțe neidentificate.

8. Nu folosiți șaltere, prize defecte sau cabluri electrice neizolate, întrucît se pot provoca arcuri electrice, care pot duce la incendii.

9. Nu folosiți instalațiile electrice improvizate.

10. Nu lăsați aparatele electrice conectate la rețea.

11. Păstrați și utilizați substanțe inflamabile sau ușor volatile numai în cantitățile necesare pentru o zi.

12. În cazul aprinderii unui lichid inflamabil trebuie să se procedeze în liniște, fără panică, executîndu-se, în ordine, următoarele :

- se stinge becul;
- se acoperă flacăra cu o pătură sau nisip;
- în paralel cu operațiile de stingere se scot toate vasele cu substanțe inflamabile ce se află în laborator;
- dacă nu se reușește să se stingă focul, se cheamă pompierii, precizîndu-le, de la început, ce substanțe au luat foc.

13. În cazul aprinderii îmbrăcăminteii se va proceda astfel :

- să nu se alerge;

- să se stingă flacăra prin învelire cu o pătură..

14. Spălarea cu benzină sau cu alte substanțe inflamabile în apropierea surselor de foc este interzisă.

15. În cazul incendiilor de proporții mari, gazul se închide de la conducta principală.

C. Instrucțiuni de lucru

Activitatea de laborator începe cu prezentarea spațiului de lucru, indicându-se căile de acces, sistemele de ventilație, tematica și dotarea tehnică pentru efectuarea acestora și mijlocul de protecție pe linie de tehnica securității muncii și P.S.I.

Se face instructajul colectiv de protecție a muncii și, după o examinare atentă a materialului prezentat, se completează fișa de instructaj, anexa C.1.

Experiențele se execută respectând întocmai referatele din prezentul manual, însușite în prealabil și înscrise în caietul de laborator. În timpul lucrului, observațiile și rezultatele experimentale se înscriu clar și concis într-un caiet auxiliar.

Nu se modifică nici o experiență decât după ce se primește încuviințarea cadrului didactic. Înainte de efectuarea fiecărei experiențe, se verifică inventarul de aparatură și reactivi și se execută montajele necesare. Pe masa de laborator se efectuează numai lucrările repartizate sau aprobate de cadrul didactic însoțitor. Sînt interzise experiențele neprevăzute în program, jocurile și servirea mesei în laborator.

După efectuarea calculelor și interpretarea rezultatelor obținute, datele se trec în caietul de curat, sub formă de tabele, sub care se prezintă succint un exemplu de calcul.

Caietul de laborator începe cu un rezumat asupra N.T.S și P.S.I., se continuă cu referatele lucrărilor practice și rezultatele lor și se încheie cu problemele rezolvate acasă.

În cazul referatelor mai extinse, recomandăm înscrisura în caietul de laborator numai a bazelor teoretice, a modului de lucru și a rezultatelor.

Capitolul I.

USTENSILE, APARATE SI OPERATII DE LABORATOR

I.1. Ustensile de laborator

În laboratorul de chimie se utilizează vase, ustensile și aparate care se pot clasifica după natura materialelor din care sînt confecționate, astfel : vase, ustensile și aparate din sticlă, din materiale ceramice, din metal, din lemn sau uneori combinate între ele.

I.1.1. Vase și ustensile din sticlă

Marea majoritate a lucrărilor de laborator se execută în vase de sticlă. Aceasta se explică prin aceea că sticla posedă proprietăți caracteristice cerute de specificul proceselor chimice. Proprietățile sticlei, ca transparența, pasivitatea față de majoritatea agenților chimici, o anumită rezistență mecanică, rezistență termică foarte bună, posibilitatea de curățire după întrebuințare, precum și costul relativ mic în comparație cu alte materiale explică frecvența utilizării ei la confecționarea vaselor și ustensilelor de laborator.

Majoritatea vaselor, ustensilelor și aparatelor de laborator sînt confecționate din sticlă fabricată la Turda, cunoscute sub denumirile de Turdataerm și Pyrom.

Vasele, ustensilele și aparatele din import sînt confecționate din una din sticlele: Jena, Pyrex, Duran, Rasotherm, Quartz, Turging și altele, care diferă între ele prin proprietățile mecanice, termice, temperatura de înmuiere etc. Pentru deosebirea diferitelor sorturi de sticlă, acestea sînt marcate prin benzi colorate sau gravarea denumirii sticlei pe vase sau ustensile.

Din astfel de sticle se confecționează tuburi (de diferite diametre) și piese de legătură (șlifuri, reducții, robinete, tuburi de legătură), fig.I.1.

La realizarea unei instalații, legăturile dintre părțile componente se realizează prin sudură și prin șlifuri. Șlifurile sînt confecționate de diferite lungimi și diametre. Acestea se pot îmbina și cu reducțiile care pot fi liniare sau angulare. Șlifurile

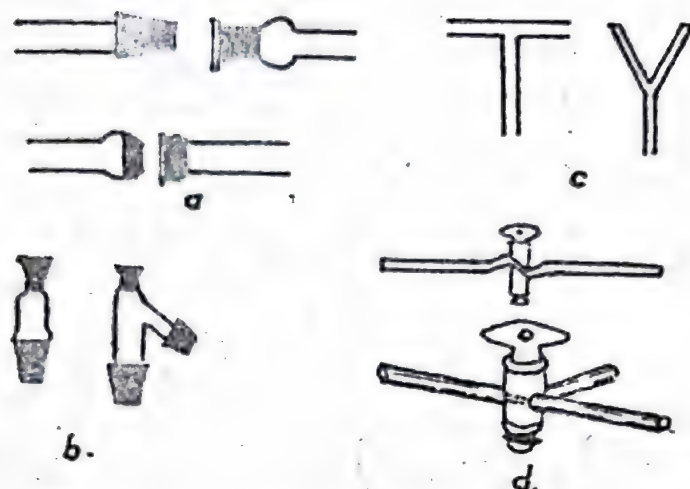


Fig. I.1. Diverse repere din sticlă.

a-şlifuri; b-reducţii; d-robinete;
c-tuburi de legătură.

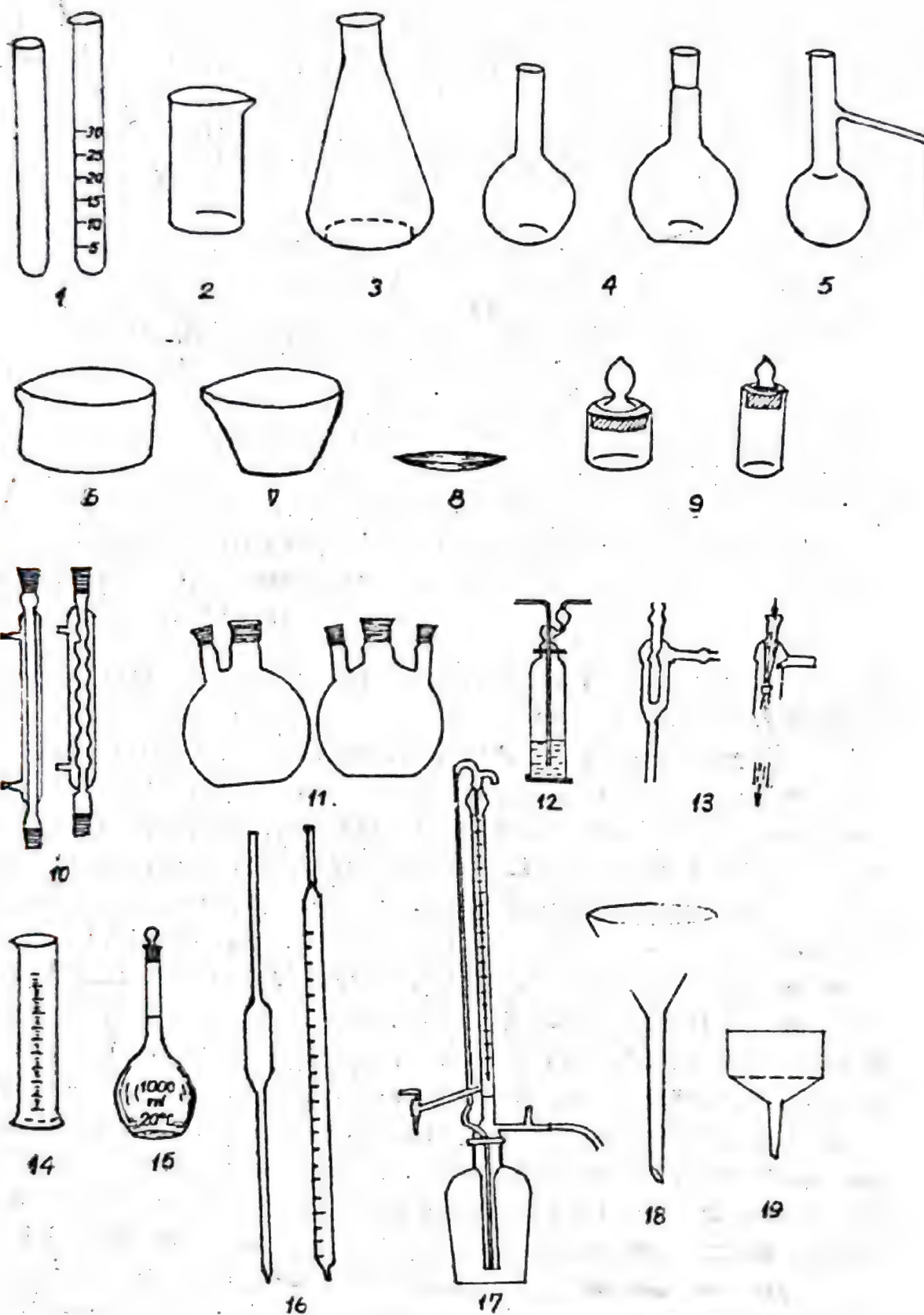
şi reducţiile permit asamblarea şi demontarea în timp scurt a instalaţiilor sau aparatelor.

În practica de laborator se utilizează următoarele ustensile şi vase din sticlă: eprubete, pahare Berzelius, vase Erlenmeyer, baloane cu fund rotund şi cu fund plat, baloanele Würtz, cristalizoare, capsule din sticlă, sticle de ceas, fiole de cântărire etc.

De asemenea, menţionăm: refrigerentele utilizate în procesul de distilare; baloanele de reacţie cu două, trei sau patru gaturi; vase de spălare sau barbotoare; trompă de vid utilizată pentru obţinerea vidului (pentru filtrări la vid); ustensile folosite la măsurarea volumelor de lichide (cilindri gradaţi, baloane cotate, pipete, biurete simple sau automate; pîlnii de filtrare (pîlnie simplă şi pîlnie Büchner); pîlnii de separare utilizate la separarea sistemelor eterogene lichid-lichid; exicatorul folosit pentru păstrarea unor probe mici după calcinare sau la uscare; piseta folosită pentru păstrarea apei distilate; termometre etc.

Aceste ustensile de laborator sînt prezentate în fig. I.2.

Din sticlă de calitate inferioară se confecţionează baghete-vergele din baton de sticlă, utilizate în general la anestacarea



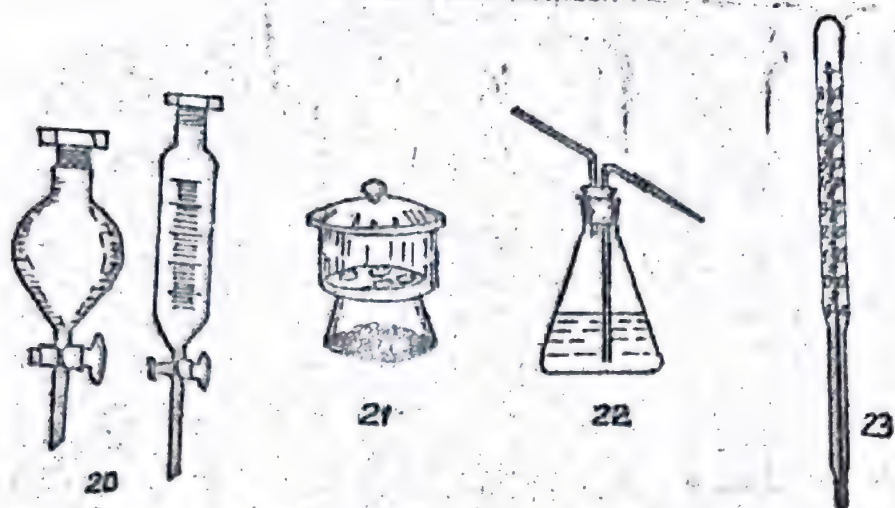


Fig. I.2. Ustensile și vase din sticlă.

1-eprubete; 2-pahar Berzelius; 3-vas Erlenmeyer;
4-baloane cu fund rotund și plat; 5-balon Würtz;
6-cristalizor ; 7-capsulă; 8-sticlă de ceas;
9-fiole cîntărire; 10-refrigerente; 11-baloane
cu două și trei gîturi; 12-vas barbotor; 13-
trompe de vid; 14-cilindru gradat; 15-balon cotoat;
16-pipete; 17-biuretă automată; 18-pîlnie simplă;
19-pîlnie Büchner; 20-pîlnie separare; 21-exica-
tor; 22-piseta; 23-termometru.

soluțiilor și spatule confecționate din vergele de sticlă.

Spălarea vaselor se face imediat după terminarea operației cu lichide potrivite, în care impuritățile respective sînt solubile pentru a evita reacții vătămătoare.

I.1.2. Vase și ustensile din ceramică

În practica de laborator pe lîngă vase și aparate din sticlă se utilizează ustensile confecționate din materiale ceramice. Cele mai folosite materiale ceramice sînt: porțelanul, faianța și șamota, care au proprietatea de a fi mult mai rezistente termic față de sticlă (la temperaturi înalte) cît și la acțiunea agenților chimici. De asemenea, datorită coeficientului de dilatație termică mic, aceste materiale suportă diferențe mari de temperatură, ceea ce determină utilizarea largă în laborator. Dezavantajele pe care le prezintă faianța și porțelanul sînt fragilitatea, costul ridicat, cît și faptul că nu sînt transparente.

Din materiale ceramice se confecționează capsule de evaporare, creuzete, mojar și pistile, spatule, pîlnii Büchner, triunghiuri

de șamotă, plăci pentru exicatorare etc., fig.13.

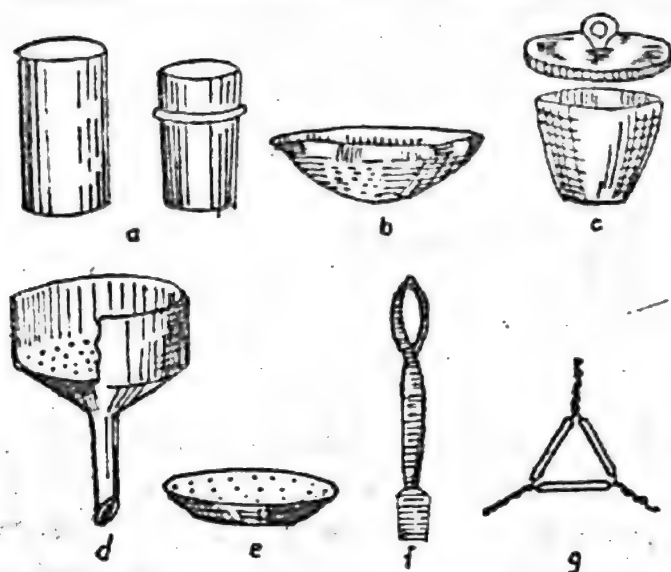


Fig.1.3. Ustensile de laborator din materiale ceramice.
a-pabara de faianță; b-capsulă de porțelan;
c-creuzet de porțelan; d-pîlnie Büchner; e-sită
de faianță; f-spatulă de porțelan; g-triunghi
de porțelan.

Manipularea vaselor și ustensilelor din ceramică se face în același mod cu vasele și aparatura din sticlă.

I.1.3. Ustensile metalice

În laboratorul de chimie se utilizează ustensile și materiale de laborator confecționate din fier, fontă, alamă, aluminiu, platină etc. Dintre aceste materiale vom cita :

- stativetele din fier, utilizate la prinderea instalațiilor de laborator și constau din vergele metalice rigide, fixate de un postament greu în formă dreptunghiulară sau pe trei picioare din fontă;
- trepiede, folosite ca suporturi pentru susținerea vaselor și aparatelor de laborator în timpul încălzirii;
- site de azbest, folosite pentru protejarea vaselor de sticlă supuse încălzirii;
- cleștele metalic, folosit la manipularea creuzetelor sau a altor vase fierbinți;
- clemenele Hoffmann (cu șurub) sau Mohr (cu arc) se fixează pe tuburi de cauciuc pentru oprirea sau reglarea debitelor de lichide;
- inele metalice, utilizate ca suporturi pentru susținerea vaselor sau pentru susținerea pîlنيilor în timpul filtrării;

- creuzete metalice confecționate din oțel, fontă sau platină.
În fig. I.4. sînt prezentate o serie de ustensile metalice.

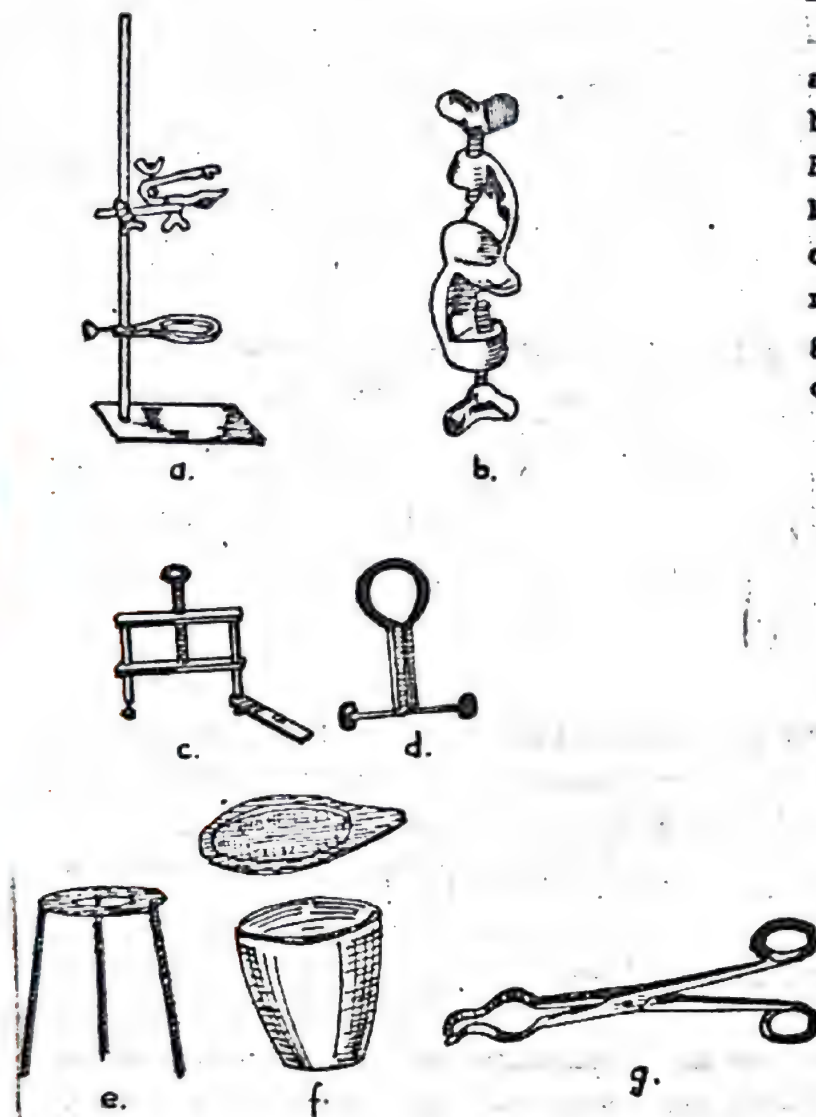


Fig. I.4. Ustensile
metalice.

a-stativ cu cleme;
b-mufă; c-clemă
Hoffmann; d-clemă
Mohr; e-trepied de
oțel; f-creuzet
metalic cu capac;
g-clește pentru
creuzete.

Totodată, se utilizează și o serie de ustensile și aparate cum sînt : băile de apă, de ulei sau cu nisip, butelii din oțel pentru gaze comprimate, trompele de apă, spatule metalice, pensete, becuri de gaz, balanțe tehnice și analitice, etuve, cuptoare de calcinare, termostate etc.

În afară de vasele și aparatele din sticlă, ceramică și metal, în laboratorul de chimie se utilizează și alte ustensile confecționate din lemn, cauciuc și din materiale plastice.

I.2. Procese și operații de laborator

I.2.1. Incălzirea

Incălzirea vaselor și instalațiilor în laboratorul de chimie se poate face cu ajutorul becurilor de gaz Teclu sau Bunzen și cu energie electrică.

Gazul metan prezintă avantajul că transmisia căldurii se face repede, flacăra rezultată are o temperatură ridicată și se poate regla ușor: de la flacăra oxidantă (albăstruie) care în zona centrală atinge temperatura de peste 1500°C (fig. I.5) la flacăra reducătoare (gălbui-roșatică).

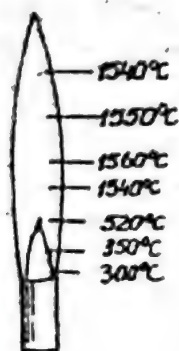


Fig. I.5. Structura flăcării becului de gaz pe domenii de temperatură.

Cînd se încălzește cu energie electrică se folosesc aparate de încălzit, care în funcție de temperatura pe care o pot furniza se împart în : $0-100^{\circ}\text{C}$, băile de apă și termostatele; $0-250^{\circ}\text{C}$, băile cu ulei, etuvele și băile cu nisip; peste 300°C , reșourile și cuptoarele.

I.2.1.1. Măsurarea temperaturii

Unitatea de măsură a temperaturii este gradul, prescurtat grd., corespunzător în diverse scări termometrice practice convenționale. Principalele scări termometrice utilizate sînt : -scara Celsius, la care 0°C corespunde temperaturii de topire a gheții și prezintă 100 diviziuni (grad centesimal sau grad Celsius) pînă la temperatura de fierbere a apei (100°C); -scara Fahrenheit, în care temperatura de topire a gheții se consideră 32° , iar temperatura de fierbere a apei 212° (intervalul $32-212$ împărțit în 180 părți egale a dat gradul Fahrenheit $^{\circ}\text{F}$); - scara Reaumur, în care temperatura de topire a gheții este 0° și cea de fierbere a apei 80° (intervalul $0-80$ împărțit în 80 părți egale a dat gradul Reaumur $^{\circ}\text{R}$).

Convertirea temperaturilor dintr-o scară în alta se face cu ajutorul relațiilor :

$$^{\circ}\text{C} = \frac{5}{9} (^{\circ}\text{F} - 32) ; \quad ^{\circ}\text{F} = \frac{9}{5} ^{\circ}\text{C} + 32$$

$$^{\circ}\text{C} = \frac{5}{4} ^{\circ}\text{R} ; \quad ^{\circ}\text{R} = \frac{4}{5} ^{\circ}\text{C}$$

La noi în țară se utilizează curent scara Celsius. În practica de laborator cel mai des se utilizează scara absolută termodinamică dedusă pe baza expresiei :

$$T = 273,15 + t$$

rezultată din legea lui Gay-Lussac :

$$V = V_0(1 + \alpha t)$$

Punctul zero al scării absolute se notează cu T_0 și corespunde diviziunii 273,15 cu minus față de temperatura de topire a gheții. În scara temperaturilor absolute, 0°C corespunde temperaturii de 273,15 K; temperatura de fierbere a apei este 373,15 K.

$$0 \text{ K} = - 273,15^{\circ}\text{C}$$

1 K , ca mărime, este egal cu un grad Celsius.

1.2.1.2. Instrumente pentru măsurarea temperaturii

Instrumentele pentru măsurarea temperaturii sînt termometrele de sticlă cu lichid (mercur, alcool, toluen, eter de petrol, pentan etc.), termorezistențele, termocuplele, pirometrele optice etc.

Termometrele de sticlă cu lichid se folosesc pentru măsurarea temperaturii în intervalul $-200 \dots +600^{\circ}\text{C}$. În acest interval de temperatură se situează punctele de solidificare sau de fierbere ale majorității substanțelor lichide obișnuite. Aceste termometre funcționează pe principiul variației volumului de fluid în funcție de temperatură :

$$V = V_0(1 + \alpha t)$$

Pentru a nu influența rezultatele măsurărilor datorită dilatării sticlei, termometrele de precizie se confecționează din sticlă de cuarț, al cărui coeficient de dilatație liniară este extrem de mic.

Fluidele termometrice organice se colorează, deoarece avînd indicii de refracție apropiat de cel al sticlei, erorile de citire a temperaturii ar fi mari .

Termometrele cu fluide se construiesc pentru imersie totală sau parțială a rezervorului termometrului. Deoarece precizia măsurării temperaturii depinde de respectarea acestui parametru, este ^{necesar atunci când vite} indicată imersia totală, dar în condiții obiective aceasta nu este posibilă, să se facă corecția pentru coloana emergentă cu ajutorul formulei :

$$t_r = t_c + \alpha n (t_c - t_o)$$

în care: t_r este temperatura reală;

t_c - temperatura citită pe termometru;

t_o - temperatura încăperii în care se face măsurarea;

α - coeficientul de dilatație aparentă;

n - numărul de grade Celsius, rămase în afara băii, socotite de la ultimul reper care se mai găsește în baie, până la reperul care indică temperatura citită.

Coeficientul de dilatație aparentă a fluidelor termometrice pentru termometrele confecționate din sticlă Jena este :

Mercur	0,00016
Alcool etilic	0,00103
Toluen	0,00107

La termometrele cu imersie parțială, trebuie luată în considerație temperatura coloanei neimersate în timpul gradării (temperatura mediului, de obicei 25°C), aplicându-se o corecție, care se adaugă la indicația termometrului. Corecția se calculează cu formula :

$$\Delta = \alpha (t_1 - t_2) n$$

în care: α este coeficientul de dilatație aparentă;

t_1 - temperatura coloanei la gradarea înscrisă pe termometru;

t_2 - temperatura medie a coloanei neimersate;

n - numărul de grade al coloanei de lichid de la limita inferioară până la valoarea indicată.

Pentru măsurarea diferențelor de temperatură în care este necesară o precizie de 1/100°C se utilizează termometrul Beckmann, fig. 1.6.

Termometre cu rezistență electrică (termorezistențe)

Se utilizează pentru măsurarea temperaturii între -200 și + 600°C. Funcționarea lor se bazează pe variația cu temperatura a rezistenței electrice a unui fir metalic introdus în mediul a cărei temperatură se determină, conform relației :



Fig.I.6. Termometru Beckmann.

- 1-reper principal;
- 2- tub capilar;
- 3-bulă de sticlă.

$$R_t = R_0(1 + \alpha t)$$

în care: R_0 este valoarea rezistenței electrice la 0°C ;

R_t - valoarea rezistenței electrice la temperatura t ;

α - coeficientul de variație a rezistenței electrice

t - temperatura.

Pentru confecționarea rezistențelor electrice se folosesc: platina, cuprul, nichelul, fierul, aliajul crom-nichel etc. Pentru măsurarea variației rezistenței electrice cu temperatura se utilizează milivoltmetre gradate direct în grade Celsius, puntea Wheastone și logometrul magnetoelectric.

Termistoarele sînt dispozitive pentru măsurarea temperaturilor, construite din semiconductori, a căror conductivitate electrică crește cu temperatura, deci rezistența electrică scade cu creșterea temperaturii. Ca materiale semiconductoare se folosesc germaniul, siliciul, borul, seleniul, carbonul, diferiți oxizi etc. Domeniul de măsurare a temperaturilor cu ajutorul termistoarelor este cuprins între -80 și $+700^\circ\text{C}$. Cu ajutorul termistoarelor se măsoară variații de temperatură foarte mici, fiind posibilă citirea de la distanță datorită inerției termice foarte mici.

Termocluplele (termoelemente), fig.I.7, funcționează pe principiul efectului termoelectric: într-un circuit închis format din doi conductori din metale sau aliaje diferite, ia naștere un curent electric, cînd cel puțin două puncte de sudură au temperaturi diferite. Firele metalice ale termoelementului sînt sudate la un capăt (sudură caldă), iar capetele lor libere se leagă la milivoltmetrul 2. Dacă temperatura în punctul de sudură este t_1 , iar temperatura contactelor firelor care leagă termoelementul cu milivoltmetrul este t_2 , milivoltmetrul va indica o tensiune proporțională cu diferența temperaturilor $t_1 - t_2$. Cînd $t_1 = t_2$, acul milivoltmetrului

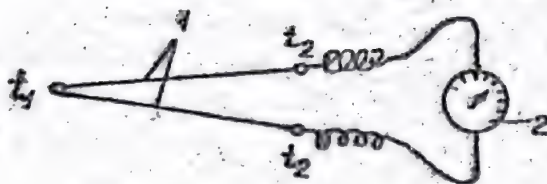


Fig.1.7. Termoelement
1-firele termoelementului;
2-milivoltmetru.

nu arată nici o tensiune. De aici rezultă că de fapt milivoltmetrul nu indică valoarea absolută a temperaturii t_1 , ci diferența de temperatură. Din acest motiv pentru măsurătorile de precizie, temperatura t_2 trebuie să fie cunoscută și menținută constantă, ceea ce se realizează prin introducerea celor două capete nesudate ale celor doi conductori într-o baie cu temperatură constantă, de preferință 0°C .

Pentru confecționarea termoelementelor se folosesc metale sau aliaje ca platină + rodiiu, platină + iridiu, constantan + fier sau cupru sau cromel (aliaj cu 89% Ni, 9,8 Cr, 1% Fe și 0,2% Mn) + alu-mel (94% Ni, 0,5% Fe, 2% Al, 2,5% Mn și 1% Si) etc.

În funcție de natura chimică a firelor termoelementelor, cu ajutorul termocupleur se pot măsura temperaturi până la 2400°C .

Pirometrele cu radiație se bazează pe faptul că toate corpurile emit radiații calorice în funcție de temperatura la care se găsesc. Aprecierea temperaturii cu ochiul liber după culoarea incandescenței este foarte relativă și de aceea s-au construit diferite tipuri de pirometre : cu radiație totală, pirometre optice (cu radiație parțială), pirometre de culoare și pirometre fotoelectrice. Pirometrele optice se utilizează pentru măsurarea temperaturilor între $+ 700$ și 3000°C .

În laboratoare se mai poate utiliza, pentru măsurarea temperaturii, proprietatea unor substanțe de a-și schimba culoarea odată cu variația temperaturii. Asemenea substanțe se numesc termosco-pice iar fenomenul a căpătat numele de termocromie sau termotropie. Această proprietate o au atât substanțele minerale cât și organice. Schimbarea culorii la substanțele minerale este determinată de modificarea structurii lor cristaline, iar la cele organice de modifi-carea legăturilor dintre atomi.

Ca substanțe termosco-pice se folosesc sulfura de mercur, bro-mura de cupru, iodura de mercur, cianura cuproferoasă etc. Substan-țele termosco-pice se aplică pe suprafața corpurilor de studiat și prin vitarea culorii - transpusă direct în grade de temperatură cu

ajutorul unor etaloane - se determină temperatura.

I.2.2. Filtrarea

Filtrarea este operația de separare a fazelor unui amestec lichid-solid, prin trecerea lui peste un strat filtrant, de exemplu hîrtia de filtru, prin care trece numai faza lichidă. În cazul cînd interesează faza solidă, se utilizează un filtru simplu, iar cînd interesează filtratul se folosește un filtru cutat, fig.I.8.

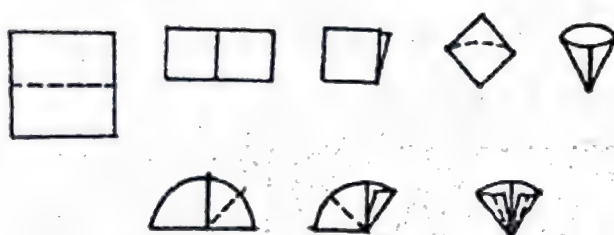


Fig.I.8. Confecționarea filtrului simplu și a celui cutat.

Linia punctată reprezintă locul de îndoire a hîrtiei sau de decupare.

Filtrarea se poate efectua la presiune normală sau la presiune scăzută.

Filtrarea la presiune normală se face cu ajutorul unei pîlnii simple în care se așează hîrtia de filtru. Aceasta trebuie să adere la pereții pîlniei pentru a nu rămîne goluri de aer și ca urmare se umezește cu apă distilată. Marginea hîrtiei de filtru trebuie să fie cu 1 cm sub marginea pîlniei. Filtrarea se face în așa fel, ca lichidul din pîlnie să rămînă totdeauna cu 1 cm sub marginea hîrtiei.

Cînd se face o filtrare cantitativă trebuie adus pe filtru și urmele de precipitat ce aderă pe pahar. Pentru aceasta se folosește o baghetă care are la capăt un manșon de cauciuc și un jet de apă distilată realizat prin utilizarea pisetei.

Filtrarea la presiune scăzută decurge cu o viteză mai mare, iar separarea soluției se face mai complet (utilizînd un filtru cu pori mici), iar precipitatul este bine separat de faza lichidă fiind aproape uscat. Ea se aplică în analiza cantitativă și în cazul separării unor cantități mai mari de soluție. Filtrarea la presiune scăzută dă și posibilitatea unei foarte bune spălări a precipitatului cu apă distilată.

Pentru filtrare la presiune scăzută, fig.I.9 se folosește

pîlnia Büchner, în care se așează o rondă de hîrtie de filtru cu diametrul egal cu cel al pîlniei și se umezește cu apă distilată pentru ca hîrtia de filtru să adere bine.

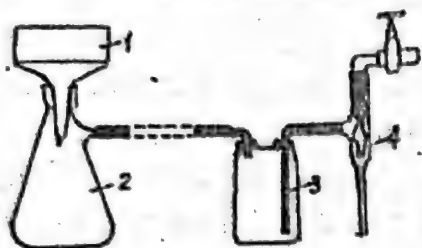


Fig. I.9. Instalația de filtrare la presiune scăzută.

1-pîlnie Büchner; 2-flacon de filtrare la vid; 3-vas de siguranță; 4-trompă de apă.

Pîlnia se montează cu ajutorul unui dop de cauciuc la un flacon de filtrare la vid, legat printr-un tub de cauciuc la trompa de vid, atașată la un robinet al rețelei de apă. Se deschide robinetul de apă, după care se toarnă în pîlnie amestecul de separat. Lichidul nu trebuie să umple complet pîlnia. La trecerea precipitatului pe filtru trebuie avut grijă ca acesta să se distribuie pe toată suprafața lui. Datorită diferenței dintre presiunea atmosferică și presiunea realizată de trompă în flaconul de sub vid, are loc filtrarea; filtratul se acumulează în flacon. Instalația se lasă în funcțiune pînă nu mai curg picături de lichid. Pentru oprire, se scoate mai întîi cauciucul de la balonul de filtrare la vid, după care se închide apa.

I.2.3. Balanța analitică și cîntărirea

Balanța este unul din cele mai importante aparate folosite în analiza chimică cantitativă. Prin cîntărire se determină masa corpurilor deși frecvent se spune că se determină greutatea.

Greutatea unui corp este un efect al gravitației ce se exercită asupra masei acelui corp și este dată de relația: $G = m \cdot g$, unde m - masă și g - accelerația gravitațională.

Deoarece gravitația nu este aceeași pe întreg globul pămîntesc rezultă că și greutatea unui corp variază cu locul de pe glob unde se face determinarea. Aceste variații locale de greutate se compensează atunci cînd măsurarea se face prin cîntărire obișnuită - cu balanța. În acest caz, atât corpul care se cîntărește cît și greutatea sînt influențate în aceeași măsură de variațiile locale ale gravitației, încît practic prin cîntărire se determină masa corpurilor.

Luînd drept criteriu de clasificare sensibilitatea, balanțele pot fi împărțite astfel :

- balanțe tehnice cu o sensibilitate de $1 \cdot 10^{-2}$ g;
- balanțe farmaceutice cu o sensibilitate ce poate ajunge pînă la $1 \cdot 10^{-3}$ g;
- balanțe analitice cu o sensibilitate de $1 \cdot 10^{-4}$ g - $5 \cdot 10^{-5}$ g;
- balanțe semimicro cu o sensibilitate de $1 \cdot 10^{-5}$ g;
- balanțe micro cu o sensibilitate de $1 \cdot 10^{-6}$ g;
- balanțe ultramicro cu o sensibilitate de $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-8}$ g.

Din punct de vedere al construcției, se cunosc mai multe sisteme de balanțe analitice: balanță cu oscilații libere sau cu oscilații amortizate, cu două platane, sau cu un singur platan, cu cutie de greutateți sau cu un sistem automat de a pune greutatețile și cu manipularea lor din exterior, cu citire optică sau electronică.

Balanța trebuie să fie așezată pe o masă (consolă) într-o încăpere uscată, în locuri ferite de soare și pe cît posibil departe de orice sursă de căldură. ^{O sursă de căldură} ~~neuniform~~ ^{neuniform} așezată în apropierea unei balanțe o încălzește ~~mai mult~~ și balanța se dezechilibrează ca urmare a inegalității lungimii brațelor.

I.2.3.1. Construcția balanței

Schema de principiu a unei balanțe analitice cu două talere, cu oscilații amortizate și cu sistem automat pentru ^{punerea} ~~plasarea~~ greutateților este prezentată în fig. I.10.

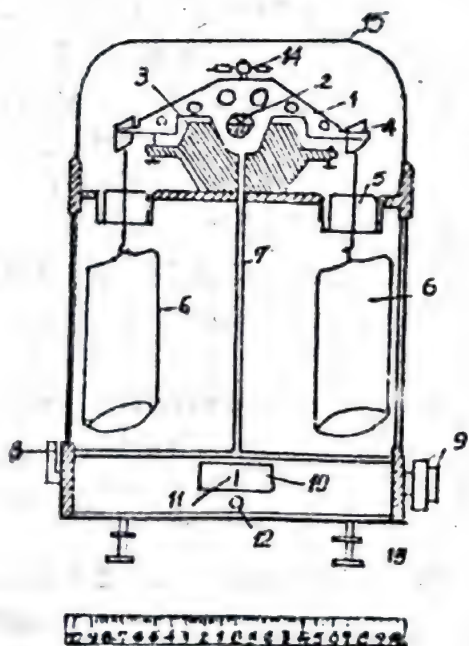


Fig. I.10. Balanța analitică.
1-pîrghie cu brațe egale; 2,4-prisme de agat; 3-piciorul balanței; 5-amortizoare de oscilații; 6-talere; 7-acul vertical; 8-bu-
ton de deschidere; 9-buton pentru
punerea zecimilor și sutizilor de
gram; 10-fereas/tră; 11-reper pen-
tru poziția de zero; 12-buton pen-
tru reglarea poziției de zero;
13-buton pentru aducerea balanței
pe plan orizontal; 14-contragreu-
tate pentru reglarea poziției de
zero; 15-corpul balanței.

Balanța este construită dintr-o pîrghie cu brațe egale (1), sprijinită la mijloc printr-un cuțit de agat (2) de piciorul (3). Pe capetele pîrghiei sînt suspendate, tot prin intermediul unor cuțite (4) talerele balanței (6). La partea superioară, talerele sînt fixate de amortizoarele de oscilații (5). De mijlocul pîrghiei este fixat acul vertical (7), care indică devierile balanței. Pe corpul balanței, la partea inferioară se găsește butonul pentru deschiderea balanței (8), butoanele (9) pentru punerea greutăților, o fereastră (10) iluminată din spate și prevăzută cu dungă neagră verticală (11) care indică poziția de echilibru a balanței. Sub fereastra (10) se găsește un buton (12) care permite deplasarea la stînga sau la dreapta a reperului negru (11) ușurîndu-se în acest fel aducerea balanței la zero. În spatele ferestrei (10) și la partea inferioară a acului vertical (7) se găsește o scală gradată (6a) ce se deplasează odată cu acul vertical. Prin iluminarea din spate a scalei gradate, diviziunile de pe ea sînt proiectate pe fereastra (10). Suprapunerea reperului (11) peste poziția zero a scalei gradate corespunde poziției de zero a balanței. În timpul cîntăririi pe scala gradată se citesc cu precizie miligramele și zecimile de miligram, în funcție de poziția reperului (11) în raport cu poziția zero de pe scala (6a) la echilibru.

Fixarea balanței în plan orizontal se realizează cu ajutorul reperelor (13) și a unei bule de nivel.

Înainte de cîntărire trebuie verificată poziția de zero a balanței (diviziunea zero a scalei 6a trebuie să fie în dreptul reperului 11 de pe fereastra 10). Dacă balanța prezintă o mică deviere față de poziția zero atunci se acționează butonul 12, la dreapta sau la stînga, pînă cînd poziția zero a scalei se suprapune peste reperul 11.

1.2.3.2. Caracteristicile balanței

Principalele caracteristici ce trebuiesc îndeplinite de o balanță pentru a fi considerată bună sînt sensibilitatea, precizia și exactitatea.

Sensibilitatea este egală cu numărul de diviziuni de pe scală cu care se depalează acul pentru o încărcătură de 1 mg, sau este numărul de miligrame necesar pentru o deviere a acului cu o diviziune.

Precizia unei balanțe este dată de măsura gradului în care aceasta va reproduce datele obținute la cîteva cîntăriri succesive ale unuia și aceluiași obiect, într-o perioadă de timp.

Exactitatea unei balanțe este dată de apropierea valorilor cântăririlor unui obiect de valoarea lui adevărată sau de aceea considerată ca fiind adevărată. Exactitatea se apreciază prin mărimea erorilor sistematice.

1.2.3.3. Reguli de cântărire

Cele mai utilizate metode de cântărire sînt metoda cîntării directe și metoda dublei cîntări.

Metoda cîntării directe constă în aceea că obiectul se așează pe talerul stîng, iar pe talerul drept se adaugă greutate, pînă ce balanța revine în poziția de echilibru.

Metoda dublei cîntări (metoda Gauss). Obiectul de cîntărit se așează pe talerul stîng al balanței, iar greutățile pentru echilibrare pe talerul drept. Se notează masa obiectului. Apoi operația se repetă schimbînd locul greutăților cu obiectul și locul obiectului cu greutățile, notîndu-se iar masa obiectului. Masa reală a obiectului va fi egală cu media aritmetică a maselor aparente.

Probele de substanțe afectate de umezeală, de alți agenți atmosferici (oxigen, dioxid de carbon etc.) sînt cîntărite în fiole de cîntărire. Cele neafectate prin expunere la aer pot fi cîntărite pe sticlă de ceas.

Lichidele se cîntăresc în fiole închise. Pentru aceasta se cîntărește mai întîi fiola și dopul, apoi se scoate fiola de pe talerul balanței, se introduce în ea cu pipeta, o cantitate de lichid și se cîntărește. După transvazarea lichidului în vasul de lucru, se cîntărește din nou fiola. ^{Prin} Pentru diferență se determină cantitatea de probă lichidă luată în lucru.

Utilizarea rațională a balanței impune respectarea următoarelor reguli :

- înainte de cîntărire și după aceasta se verifică punctul de zero al balanței și se șterg talerele cu o pană (pensulă) pregătită pentru această operație;

- deschiderea și închiderea balanței se face lent și continuu;

- balanța nu trebuie încărcată niciodată peste sarcina maximă permisă;

- obiectul de cîntărit trebuie să aibă temperatura camerei;

- așezarea obiectului de cîntărit și a greutăților pe talerul balanței se face numai după ce aceasta a fost blocată; în caz contrar, șocul produs dezechilibrează balanța;

- după așezarea obiectului și a greutăților, ușile cutiei



balanței se închid și după aceea începe cîntărirea;

- aducerea ^{substanței} balanței ce urmează a fi cîntărită pe sticla de ceas sau în fiolă se face numai după ce aceasta a fost scoasă din cutia balanței;

- trebuie evitată oscilația talerelor balanței. Pentru aceasta este necesar ca obiectele relativ grele (creuzete, fiole, greutățile) să fie așezate pe cît posibil în mijlocul talerului. Dacă totuși la deschiderea balanței talerele oscilează, trebuie să se închidă încet, apoi să se deschidă cu atenție și încet de cîteva ori pînă ce talerele nu mai oscilează;

- fiecare analiză, grup de analize ale aceleiași probe vor fi executate la aceeași balanță;

- balanța trebuie păstrată în cea mai perfectă stare de ordine.

Erorile de cîntărire pot proveni din următoarele surse :

- inegalitatea lungimii brațelor balanței. Acestea pot fi eliminate prin metoda dublei cîntăriri;

- efectul presiunii aerului. Această eroare se poate elimina prin raportarea la cîntărirea în vid.

Pentru cîntăririle obișnuite, aceste corecturi se pot neglija întrucît ele sînt foarte mici sau se compensează.

- inexactitatea greutăților. În acest caz, eroarea se înlătură verificînd fiecare greutate în comparație cu o trusă de referință standardizată de un laborator specializat.

I.2.4. Măsurarea volumului lichidelor

Volumul este o mărime fizică ce caracterizează spațiul pe care îl ocupă un corp. Unitatea de măsură pentru volum în SI este metrul cub (m^3).

În laborator, volumul lichidelor se exprimă în litri (l, dm^3) sau mililitri (ml, cm^3), iar măsurarea lui se face cu ajutorul cilindrilor gradati, pipetelor și biuretelor. Cînd se folosește cilindrul gradat, fără dop (fig. 11a) sau cu dop (fig. 11 b), lichidul se introduce în cilindru, așezat pe o suprafață orizontală, pînă cînd ^{mănușul} ~~mecanismul~~ concav (fig. 11 c) sau convex (fig. 11 d) al lichidului devine tangent la diviziunea corespunzătoare volumului măsurat. Precizia de măsurare este de ordinul mililitrilor.

Măsurători mai exacte de volum, cu precizie la zecimea de mililitru, se fac cu pipeta. Există două tipuri de pipete: pipetă cotate cu bulă, cu care se măsoară un volum anumit, scris pe pipetă și indicat printr-un semn în partea superioară a acesteia (fig. 12 a) și pipetă gradată (fig. 12 b) cu care se poate măsura orice

volum cuprins în domeniul de măsurare al pipetei respective.

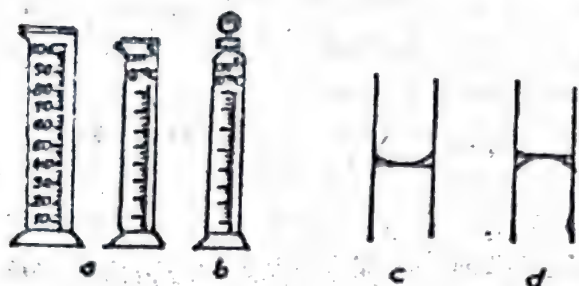


Fig. I.11. Cilindri gra- dați.

a-cilindru fără dop; b- cilindru cu dop; c și d - citirea nivelului lichidului în cilindru.

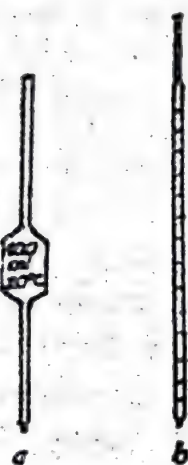


Fig. I.12. Pipete :

a-pipetă cu bulă;
b-pipetă gradată.

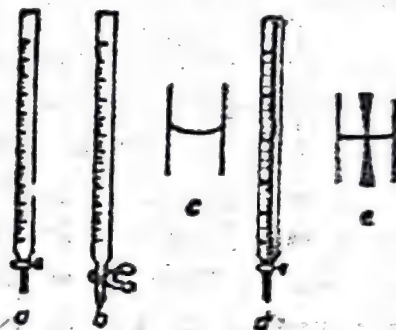


Fig. I.13. Biurete.

a-biuretă cu robinet de sticlă; b-biuretă cu clemă fixată pe tub de cauciuc; c-citirea nivelului lichidului la biureta obișnuită d-biureta cu dungă albastră; e-citirea nivelului lichidului în biureta cu dungă albastră; 5-biuretă automată.

Măsurarea se execută în felul următor: se introduce vârful pipetei în lichid și se aspiră pe la partea superioară până când lichidul depășește diviziunea dorită. Se astupă cu degetul arătător orificiul superior și se dă drumul ușor lichidului, prin ridicarea degetului, până când meniscul său ajunge la gradăția dorită. Apoi se evacuează volumul de lichid, astfel măsurat, într-un vas anume pregătit.

Volumul lichidelor se mai măsoară cu biuretele. Acestea sînt tuburi de sticlă, gradate în mililitri și zecimi de mililitri, prevăzute la partea inferioară cu un robinet de sticlă (fig. I.13 a) sau cu un tub de cauciuc pe care este prinsă clema (fig. I.13 b). Biuretele se fixează cu ajutorul unor cleme, în poziție verticală pe stativ de fier și apoi se umplu cu lichid printr-o pîlnie așezată la partea lor superioară. În cazul biuretelor obișnuite citirea nivelului lichidului (fig. I.13 c) se face ca la pipetă sau cilindru gradat. O precizie mai mare de citire oferă biureta cu dungă albastră (fig. I.13 d), la care nivelul lichidului se apreciază prin punctul de intersecție al acestuia cu ^{linia} litera albastră a biuretei (fig. I.13 e). De asemenea, se folosesc și biurete automate (fig. I.13 f).

I.2.4.1. Erori la măsurarea volumului

Principalele erori întâlnite la măsurarea volumelor sînt : eroarea de scurgere și eroarea de citire.

Eroarea de scurgere. La măsurarea unui volum de lichid cu biureta sau pipeta, lichidul aderă la suprafața interioară a vasului, ceea ce face ca volumul scurs să fie mai mic decît cel citit. Cantitatea de lichid care aderă este funcție de tensiunea superficială a lichidului, de densitatea lui, de viscozitatea și viteza de curgere. Se cunoaște faptul că aderă mai mult lichid cu cît suprafața este mai mare, respectiv cu cît diametrul (biuretei, pipetei) este mai mic. Asadar pentru a avea o cantitate mai mică de soluție care aderă pe pereți, este necesar să se lucreze cu biurete avînd diametre mari. Pentru eliminarea erorilor de scurgere generate de densitate, tensiune superficială și viscozitatea lichidelor, vasele se etalonează pentru lichide cu valori apropiate ale acestor mărimi.

Eroarea de citire la măsurarea volumelor depinde în cea mai mare măsură de diametrul interior al biuretei. Dacă citirea se face cu ajutorul unei lupe se pot exprima foarte ușor 0,25 mm, iar dacă 1 cm³ soluție din biuretă are înălțimea de h mm, rezultă că se vor putea citi cu ușurință 0,25/h cm³ soluție. De exemplu, pentru o biuretă cu h = 25 mm/1 cm³ soluție, din care se folosesc pentru titrare 30 cm³ soluție, eroarea de citire va fi $\pm 2 \cdot 0,25/25 = 0,02$ cm³.

Înmulțirea cu doi este datorată faptului că citirea se efectuează de două ori, la începutul și la sfîrșitul titrării. Raportînd la volumul de 30 cm³ de soluție folosit, eroarea de

citire 0,06 % .

În concluzie, eroarea de citire este cu atât mai mică cu cât diametrul biuretei este mai mic.

Citirea gradației de pe biuretă se face în așa mod încît să fie înlăturată eroarea de paralaxă. În acest scop ochiul observatorului să fie pe orizontala tangentă la meniscul inferior pentru lichide incolore și la meniscul superior pentru lichide colorate (fig.I.14). O citire comodă și corectă se face folosind o biuretă cu bandă albastră (fig.I.15).

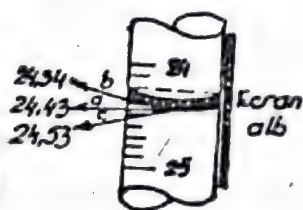


Fig.I.14. Citirea biuretei la diferite poziții ale ochiului.

a-citire corectă (24,43)

b,c-citiri greșite.



Fig.I.15. Meniscul lichidului într-o biuretă cu bandă albastră.

Capitolul II

SOLUTII

II.1. Generalități

Soluțiile sînt amestecuri omogene, monofazice, constituite din două sau mai multe substanțe, dispersate molecular sau ionic unele în altele, ce nu interacționează chimic. Componentul care se află în cantitatea cea mai mare se numește dizolvant sau solvent. Celălalt (sau ceilalți) component al sistemului poartă numele de dizolvat, solvat sau solut. Dacă numai unul din componenții unei soluții lichide este lichid în stare pură, el constituie dizolvantul, indiferent de proporția în care se află în amestec. În cazul aliajelor, solventul este un metal. | de exemplu, în cazul fontei solventul este fierul.

Din punct de vedere al stării de agregare, distingem soluții omogene lichide, solide și gazoase. Termenul de soluție, se aplică în mod curent amestecurilor omogene lichide, pentru celălalte sisteme omogene păstrîndu-se denumirea de amestecuri.

În natură substanțele se găsesc de cele mai multe ori sub formă de sisteme de substanțe (amestecuri). Un sistem format dintr-o substanță oarecare, în care se află repartizată o altă substanță sub formă de particule mici, se numește sistem dispers. Fiecare sistem dispers este format din mediul de dispersie și faza dispersată ambele putîndu-se găsi în una din cele trei stări fizice : gaz (g), lichid (l), solid (s) și în particule de diferite dimensiuni. În tabelul II.1 este prezentată clasificarea sistemelor disperse după starea fizică a mediului de dispersie și a fazei disperse.

Cele mai multe soluții sînt acelea în care solventul este apa, deoarece se găsește în cantitate mare, are caracter polar și o mare capacitate de dizolvare (solubilizare). Deși, nu există reguli bine stabilite care să redea cantitativ solubilitatea, prin corelarea datelor experimentale și cele privind structura moleculelor s-a ajuns la concluzia că substanțele ionice și substanțele cu molecule polare sînt solubile în solvenți cu molecule polare

(solvenți polari), iar substanțele cu molecule nepolare se dizolvă în solvenți nepolari. Substanțele constituite din rețele atomice-covelente nu se dizolvă în nici un solvent. Deci solubilitatea unei

Tabelul II.1
Clasificarea sistemelor disperse

Mediu de dispersie	Substanță dispersată	Exemple
Gaz	Gaz	Aerul
	Lichid	Ceața
	Solid	Fumul, aerosolii
Lichid	Gaz	Soluțiile de HCl, H ₂ S etc. în apă
	Lichid	Soluții de H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , alcool, emulsii etc.
	Solid	Soluțiile de săruri, baze etc.
Solid	Gaz	H ₂ , O ₂ , adsorbit în metale, oxigenul din sol, etc.
	Lichid	Apa din sol, combustibili, minereuri
	Solid	Aliajele, minereurile

substanțe depinde de natura ei și a solventului, de temperatură, iar în cazul gazelor și de presiune. În general, solubilitatea solidelor și lichidelor crește odată cu creșterea temperaturii; solubilitatea gazelor însă scade cu creșterea temperaturii.

Posibilitatea de amestecare a componentelor unei soluții este limitată de solubilitatea lor. Soluția pentru care a atins raportul maxim de amestecare a componentelor sale, poartă numele de soluție saturată. Cantitatea maximă de substanță dizolvată, conținută în unitatea de volum (litru) de soluție, indică solubilitatea substanței în dizolventul respectiv.

Solubilitatea substanțelor poate fi exprimată în g.l⁻¹ (Sg) și în mol.l⁻¹ (solubilitate molară, Sm) :

$$S_g = S_m \cdot M$$

unde M este masa moleculară a substanței dizolvate. Substanțele pot fi:

- ușor solubile, $S_m > 10^{-2}$ mol.l⁻¹,
- de solubilitate medie, 10^{-2} mol.l⁻¹ > $S_m > 10^{-5}$ mol.l⁻¹,
- greu solubile sau practic insolubile, $S_m \leq 10^{-5}$ mol.l⁻¹.

Raportul dintre cantitatea de solvent și solvat într-o soluție se exprimă prin concentrație.

Concentrația soluțiilor reprezintă cantitatea de substanță dizolvată, conținută într-o anumită cantitate de soluție sau dizolvent. Concentrația unei soluții poate fi exprimată în mai multe moduri, unele din aceste forme sunt prezentate în tab.II.2.

Trecerea de la un mod de exprimare a concentrației la altul se face ușor pe baza unor raționamente simple sau aplicând formule de trecere. În acest scop, este necesar să se cunoască și densitatea soluției (amestecului), precum și masele moleculare ale componentelor sistemului.

II.2. Prepararea soluțiilor

II.2.1. Substanțe etalon și noțiuni privind analiza volumetrică.

Pentru efectuarea unor analize de laborator privind determinarea concentrației într-un anumit element sau compus, pentru determinarea titrului, acidității sau bazicității unei soluții se folosesc substanțe etalon sau titrimetrice. Acestea sunt substanțe din care prin simpla cântărire și dizolvare într-un balon cotat se pot obține soluții cu titrul cunoscut. Substanțele etalon trebuie să îndeplinească următoarele condiții :

- să fie suficient de pure pentru a nu afecta determinările experimentale și rezultatul final;
- să aibă formule bine definite și să nu-și modifice compoziția în condițiile de lucru;
- să nu reacționeze cu dizolventul utilizat;
- să se obțină ușor la gradul de puritate necesar;
- pe timpul păstrării să nu se altereze.

În chimie, pentru diferite analize se folosesc adesea următoarele substanțe etalon sau titrimetrice: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, NaCl , K_2SO_4 , $\text{Fe}(\text{NH}_4)_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ și altele. Pentru prepararea soluțiilor etalon se folosește numai apă, mono sau bidistilată.

În practica de laborator, privind efectuarea diferitor determinări cantitative și chiar calitative distingem două tipuri de analize: gravimetrică și volumetrică. Analiza gravimetrică face parte din metodele clasice în care se măsoară direct masa substanțelor analizate, folosind balanța analitică. În acest scop componentul supus analizei este transformat într-un precipitat, care prin filtrare, spălare de impurități, uscare, calcinare, este adus la o



Tabelul II.2

Forme de exprimare a concentrației

Concentrația molară	Concentrația procentuală	Concentrația normală
<p>Concentrația molară (m) a unei soluții reprezintă numărul de moli de substanță dizolvată într-un litru soluție ($\text{moli} \cdot \text{l}^{-1}$); O soluție l m conține 1 mol substanță dizolvată într-un litru soluție. Molaritatea se calculează folosind relația: $m = \frac{n}{V_s}$, unde $n = \frac{m_d}{M}$</p> <p>p - nr. de moli de substanță dizolvată;</p> <p>V_s - volumul soluției în litri;</p> <p>m_d - masa substanței dizolvate;</p> <p>M - masa moleculară a substanței.</p>	<p>Concentrația procentuală reprezintă numărul de grame substanță dizolvată conținută în 100 g soluție (amestec) %, sau volume substanță (cm^3, m^3) dizolvate în 100 volume soluție (amestec) %, vol.</p> <p>O soluție are concentrația X %, dacă 100 g soluție conțin X g substanță dizolvată și 100-X, g solvent. Concentrația în procente de masă poate fi calculată cu relația: $O\% = \left(\frac{m_d}{m_s}\right) \cdot 100$, iar cea în procente volumetrică: $O\% \text{ vol} = \left(\frac{V_g}{V_a}\right) \cdot 100$</p> <p>$m_d$ - masa de substanță dizolvată;</p> <p>m_s - masa soluției;</p> <p>V_g - vol. unui faz din amestec;</p> <p>V_a - vol. amestecului.</p>	<p>Concentrația normală (n) reprezintă, numărul de echivalenți gram substanță dizolvată într-un litru soluție (echiv. $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$). O soluție l n conține 1 echiv. g substanță dizolvată într-un litru soluție. Normalitatea poate fi calculată cu relația: $n = \frac{n_e}{V_s}$ unde $n_e = \frac{m_d}{E_g}$</p> <p>n_e - nr. de echivalenți g subst.</p> <p>V_s - vol. soluției în litri;</p> <p>m_d - masa substanței dizolvate;</p> <p>E_g - echiv. g al substanței.</p>
Concentrația molară	Frația molară	Titru
<p>Concentrația molară (M) reprezintă numărul de moli de substanță dizolvată în 1000 g solvent. Dacă o soluție conține m g substanță dizolvată în z l g solvent, atunci molaritatea se poate determina cu formula: $M = \frac{m}{z} \cdot 1000$</p> <p>$M$ - masa moleculară a substanței</p>	<p>Frația molară (X_1) este raportul dintre numărul de moli al unui component și nr. total de moli din soluție, inclusiv al componentului a cărui fracție molară se calculează. De exemplu, se dă o sol. H_2SO_4 80%. Frațiile molare a celor doi componente se determină astfel:</p> $X_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{\frac{80}{98}}{\frac{80}{98} + \frac{20}{18}}; X_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - X_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	<p>Titru solutiilor (T) reprezintă cantitatea în grame de subst. dizolvată, conținută într-un cm^3 de sol. (g subst./cm^3 sol.). Valoarea titrului se indică printr-un număr cu 4-6 zecimale. De exemplu o soluție 0,1 n NaOH are $T_{\text{NaOH}} = 0,00400 \text{ g/cm}^3$.</p>

compoziție cunoscută și stabilă.

În analiza volumetrică, sau titrimetrică se măsoară volumele de soluție, de concentrație cunoscută, care se adaugă treptat la soluția de analizat pînă la satisfacerea proporțiilor stoechiometrice corespunzătoare reacției chimice de bază. Stadiul reacției pentru care cantitatea de reactiv adăugată este echivalentă cu cantitatea de substanță din soluția de analizat se numește punct de echivalență. Problema centrală a unei titrări, a unei operații de determinare a titrului, constă în aprecierea exactă a punctului de echivalență. În acest scop dispunem de două metode: metode chimice și metode fizico-chimice. Metodele chimice folosesc anumite substanțe ajutătoare, numite indicatori (tab. II.3), ale căror transformări chimice sînt însoțite în preajma punctului de echivalență de schimbări ușor perceptibile, cum ar fi schimbarea de culoare sau separarea unui precipitat. Toate aceste metode de analiză constituie volumetria chimică.

Dacă în stabilirea punctului de echivalență se ia ca reper schimbarea unei proprietăți fizico-chimice a sistemului, soluție de analizat - reactiv cum ar fi modificarea pH-ului sau a conductibilității electrice a sistemului, metodele respective formează obiectul volumetriei fizico-chimice.

O reacție chimică poate fi aplicată ca metodă de analiză volumetrică dacă îndeplinește următoarele condiții:

- reacția să aibă loc cantitativ, după ecuația stoechiometrică ducînd la o substanță de compoziție bine definită și stabilă, fără reacții secundare;

- viteza de reacție să fie mare, pentru a nu pierde din rapiditate.

În analiza volumetrică sau titrimetrică se folosesc ca reactivi soluții titrate (cu titrul cunoscut), de concentrație cunoscută. Concentrația soluțiilor volumetrice se exprimă fie sub formă de normalitate, fie sub formă de titru. În practică se lucrează cu soluții decinormale, 0,1 n, care conțin dizolvate într-un litru 1/10 echivalenți. Folosirea soluțiilor normale oferă avantajul, că volumele egale de soluții, de aceeași normalitate conțin dizolvate cantități de substanțe proporționale cu echivalenții lor chimici. De exemplu, 10 cm³ soluție HCl 0,1 n neutralizează exact 10 cm³ soluție NaOH 0,1 n, sau 10 cm³ soluție NH₄OH 0,1 n.

În analiza volumetrică, alături de cîntărire, măsurarea volumelor este operația cea mai importantă. Dintre ustensilele folosite

Tabelul II.3

Prepararea soluțiilor unor indicatori și domeniile lor de viraj.

Indicator	Schimbarea culorii de la - la	Intervalul de viraj pH-ul	Prepararea soluției de indicator
Metileranj	roz-galben	3,1-4,4	0,5 g în 100 cm ³ apă
Roșu de metil	roșu-galben	4,2-6,2	0,2 g în 100 cm ³ alcool
Albastru de bromtimol	galben-albastru	6,2-7,6	0,1 g în 100 cm ³ apă
Turnesol	roșu-albastru	5,0-8,0	1,9 g în 100 cm ³ apă
Fenolftaleină	incoloră-roz violaceu	8,2-10,0	1 g în 100 cm ³ alcool
Timolftaleină	incoloră-albastru	9,4-10,6	0,1 g în 100 cm ³ alcool
Albastru de bromtimol	galben-albastru	6,2-7,6	0,1 g în 100 cm ³ apă

În această analiză, cea mai importantă, în operația de efectuare a titrării, este biureta sau microbiureta care permit citirea zecimilor și sutimilor de mililitri. Înainte de utilizare, biuretele se spală foarte bine cu apă distilată (pentru degresare cu amestec cromatic), se clătesc cu soluții de umplere și se fixează vertical pe stativ.

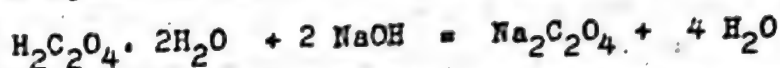
Lucrarea II.1.

PREPARAREA ȘI TITRAREA UNEI SOLUȚII DE HIDROXID DE SODIU 0,1 n

Hidroxidul de sodiu nu este o substanță etalon, deoarece în prezența CO₂ din aer se carbonatează și este și higroscopic. Din această cauză soluția de hidroxid de sodiu se prepară numai de concentrație aproximativă, după care concentrația exactă se determină prin titrare cu o soluție etalon de acid oxalic (COOH)₂·2H₂O.

Pentru a prepara un litru soluție NaOH 0,1 n se cântăresc la balanța tehnică, pe sticla de coas, 5-5,5 g NaOH sub formă de granule sau fulgi și se trec într-o sticlă de 1 litru. Se spală repede de 1-2 ori cu apă distilată pentru a îndepărta stratul de Na₂CO₃.

după care se adaugă 1 litru apă distilată, se agită soluția pentru dizolvarea hidroxidului de sodiu și pentru omogenizare. Soluția obținută este aproximativ 0,1 n. Pentru stabilirea titrului se stabilește o soluție etalon de acid oxalic cu masa moleculară 126,048. Echivalentul acidului oxalic este $126,048/2 = 63,024$. De obicei se folosește o soluție 0,1 n. În acest scop, pe o sticlă de ceas, la balanța analitică, se cântăresc 0,63024 g acid oxalic, se aduc cantitativ cu ajutorul unei pînii într-un balon cotat de 100 cm³, se adaugă 50-60 cm³ apă distilată și se agită balonul pînă la dizolvarea totală a acidului. Se completează cu apă distilată pînă cînd meniscul soluției devine tangent la cota balonului, se pune dopul și se omogenizează foarte bine soluția. Soluția obținută are $T_{(COOH)_2 \cdot 2H_2O} = 0,0063024$ g/cm³. Pentru titrarea soluției de hidroxid de sodiu, într-un balon conic se introduce 10-20 cm³ soluție acid oxalic (V_1) măsurată cu pipeta, se adaugă 50-100 cm³ apă distilată, se încălzește soluția la 60-70°C pentru îndepărtarea CO₂, se adaugă 2-3 picături fenolftaleină și se titrează cu soluția de hidroxid de sodiu din biuretă, pînă la apariția culorii roz care trebuie să persiste 30 secunde. În momentul în care apare culoarea roz persistentă, s-a ajuns la punctul de echivalență al reacției :



Se fac mai multe determinări practice, conform schemei de lucru II.1.1, și se calculează media valorilor apropiate (V_2) a volumelor de soluție NaOH. Pentru calcularea titrului soluției de NaOH se folosește legea echivalențelor, după raționamentul :

$$1 E_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \cdot \dots \cdot 1 E_{NaOH}$$

$$V_1 \cdot T_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \cdot \dots \cdot V_2 \cdot T_{NaOH} \quad \text{II.1.2.}$$

$$T_{NaOH} = \frac{V_1 \cdot T_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \cdot E_{NaOH}}{E_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \cdot V_2}, \text{ g NaOH/ml soluție}$$

unde: V_1 - volumul de soluție de acid oxalic introdus în balonul conic, ml;

V_2 - volumul de soluție NaOH consumat la titrarea probei, ml;

$$T_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = 0,0063024 \text{ g/ml sol. ;}$$

$$E_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = 63,024 \text{ g}$$

$$E_{NaOH} = 40 \text{ g.}$$

Normalitatea (n) a soluției de hidroxid de sodiu se determină folosind relația :

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{T_{\text{NaOH}} \cdot 1000}{E_{\text{NaOH}}}, \text{ echiv. / l soluție (II.2)}$$

Folosind datele experimentale și cele obținute prin calcul se întocmește tabelul II.1.1.

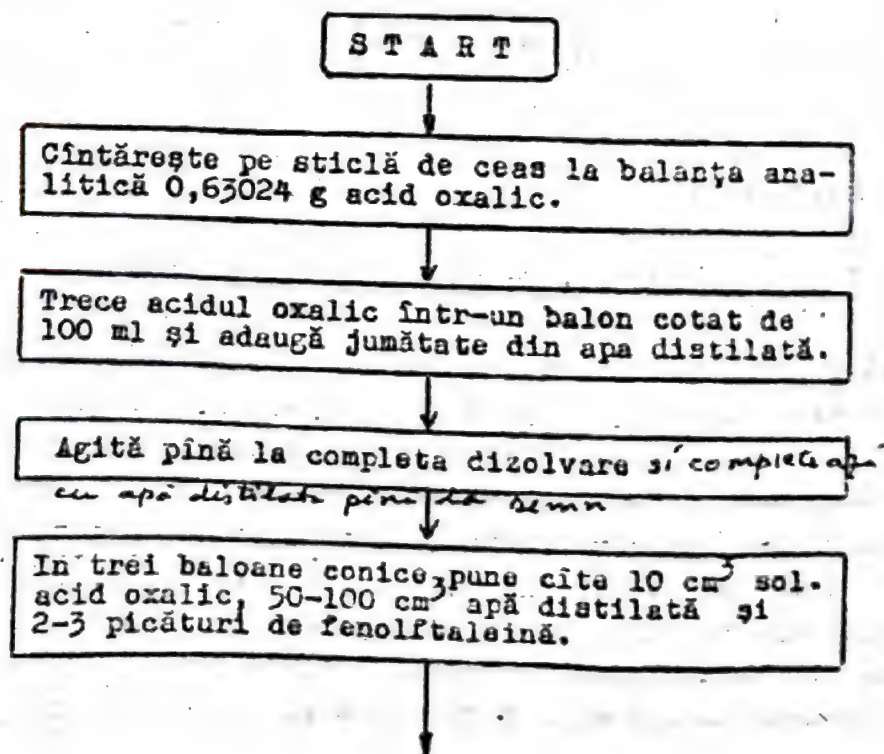
Tabelul II.1.1.
Date experimentale

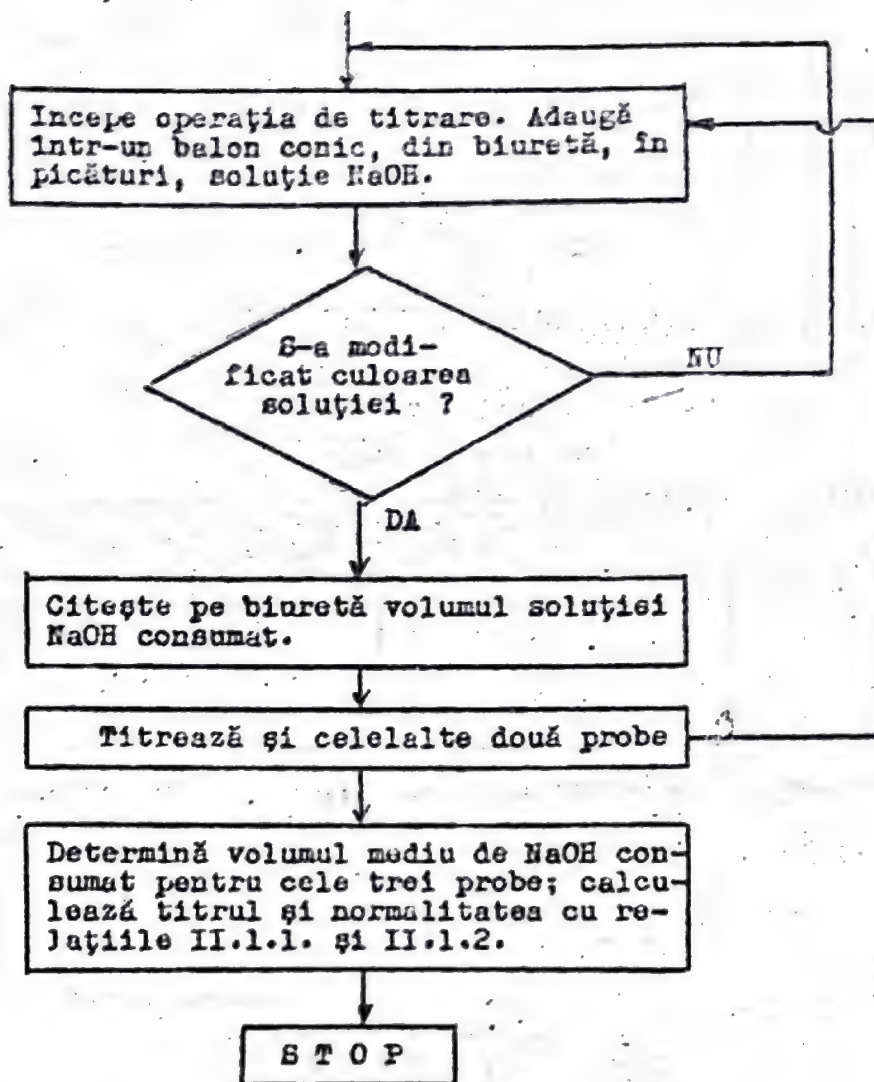
Nr. det.	V, cm ³ H ₂ C ₂ O ₄	T, g/cm ³ H ₂ C ₂ O ₄	V, cm ³ NaOH	V, cm³ NaOH	T, g/cm ³ NaOH	n, echiv./l NaOH
1.						
2.						
3.						

Prezentați un exemplu de calcul.

Schema II.1.1.

Stabilirea titrului și normalității soluției de NaOH





Lucrarea II.2.

Prepararea și titrarea unei soluții HCl 0,1 n.

Acidul clorhidric nu este o substanță etalon, deoarece în stare pură este gaz și ca urmare soluțiile apoase treptat își schimbă concentrația. Din această cauză soluția de acid clorhidric se prepară numai de concentrație aproximativă după care concentrația se determină exact prin titrare cu o soluție de hidroxid de sodiu sau carbonat de sodiu.

Acidul clorhidric este un acid monobazic și are masa moleculară egală cu echivalentul, respectiv 36,45. Acidul existent în laboratoare are concentrația maximă 37% și densitatea $1,19 \text{ g/cm}^3$.

Pentru a prepara 1 litru soluție HCl 0,1 n sînt necesare 0,1 · E_{HCl}, g acid pur, deci 3,65 g. Cantitatea de soluție HCl 37% în care se găsesc 3,65 g acid se determină astfel :

$$C \% = \frac{m_d \cdot 100}{m_s}, \text{ deci } m_s = \frac{m_d \cdot 100}{C \%} = \frac{3,65}{37} = 9,86 \text{ g. sol. } 37\%$$

iar volumul (V) de soluție se determină din relația :

$$V = \frac{m_s}{\rho} = \frac{9,86}{1,19} = 9,28 \text{ cm}^3 \text{ HCl } 37 \%$$

Pentru a prepara un litru soluție HCl aproximativ 0,1 n, sub nișă, într-un cilindru gradat, se măsoară 9,28 cm³ HCl 37% se aduc într-o sticlă de 1 litru și se adaugă un volum de 1000 - V, cm³ apă distilată. Soluția obținută se agită pentru omogenizare. Astfel, se obține un litru soluție HCl aproximativ 0,1 n. Concentrația exactă a soluției se determină prin titrare cu o soluție de hidroxid de sodiu, cu titrul cunoscut. În acest scop în trei baloane conice curate, se introduc câte 15-20 cm³ (V₁) soluție hidroxid de sodiu (măsurată cu o pipetă) cu titrul cunoscut. Se adaugă 50-100 cm³ apă distilată și 2-3 picături de indicator metil-oranj. Peste această soluție se adaugă în picături, din biuretă soluție de acid clorhidric, pînă cînd indicatorul virează la o culoare roz-oranj persistentă, moment în care s-a ajuns la punctul de echivalență, corespunzătoare reacției :



Succesiunea fazelor de lucru este prezentată în schema II.2.1.

Pentru calculul titrului soluției de HCl folosim următorul raționament, bazat pe legea echivalențelor :

$$\begin{array}{ccc} 1 E_{\text{NaOH}} & \dots & 1 E_{\text{HCl}} \\ V_1 \cdot T_{\text{NaOH}} & \dots & V_2 \cdot T_{\text{HCl}} \end{array} \quad (II.2.1)$$

$$T_{\text{HCl}} = \frac{E_{\text{HCl}} \cdot T_{\text{NaOH}} \cdot V_1}{E_{\text{NaOH}} \cdot V_2}, \text{ g HCl/cm}^3 \text{ sol}$$

unde : V₁ - volumul de hidroxid de sodiu luat în analiză, cm³;
V₂ - volumul de acid clorhidric consumat la titrare, cm³;

E_{NaOH} = 40 g;

E_{HCl} = 36,45 g;

T_{NaOH} - titrul soluției de NaOH utilizată, g NaOH/cm³ sol;

Normalitatea (n) a soluției de acid clorhidric se determină cu relația :

$$N_{HCl} = \frac{T_{HCl} \cdot 1000}{E_{HCl}}, \text{ echiv./l soluție} \quad (II.2.2)$$

Folosind datele experimentale și cele obținute prin calcul se întocmește tabelul II.2.1.

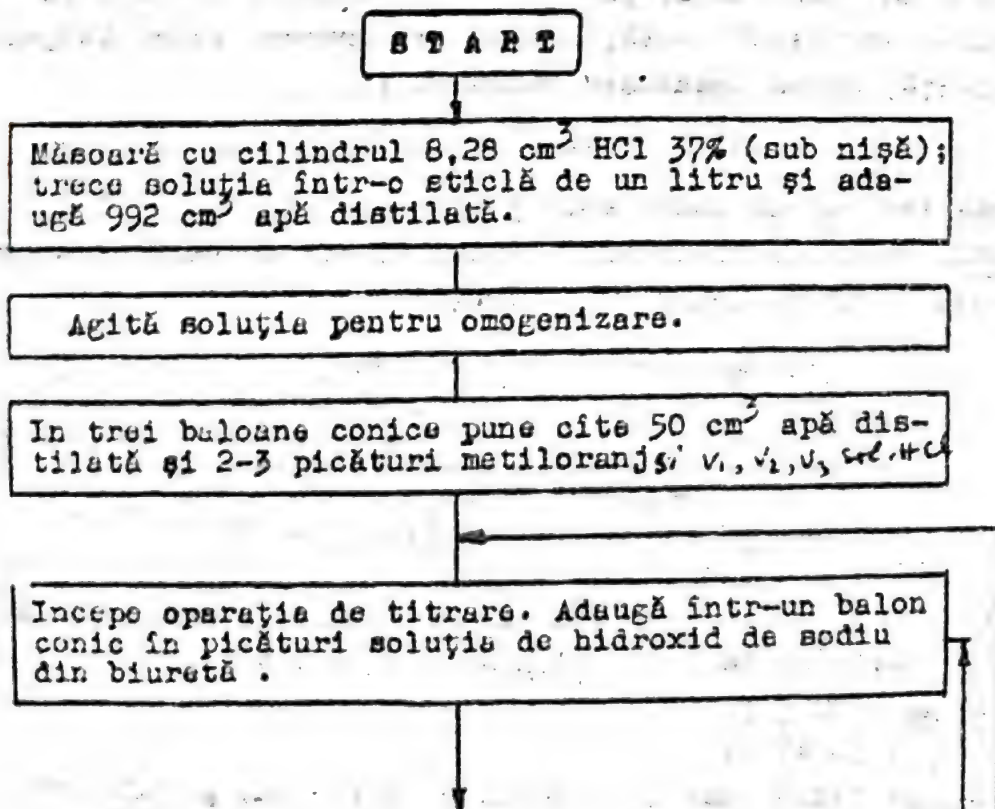
Tabelul II.2.1.
Date experimentale

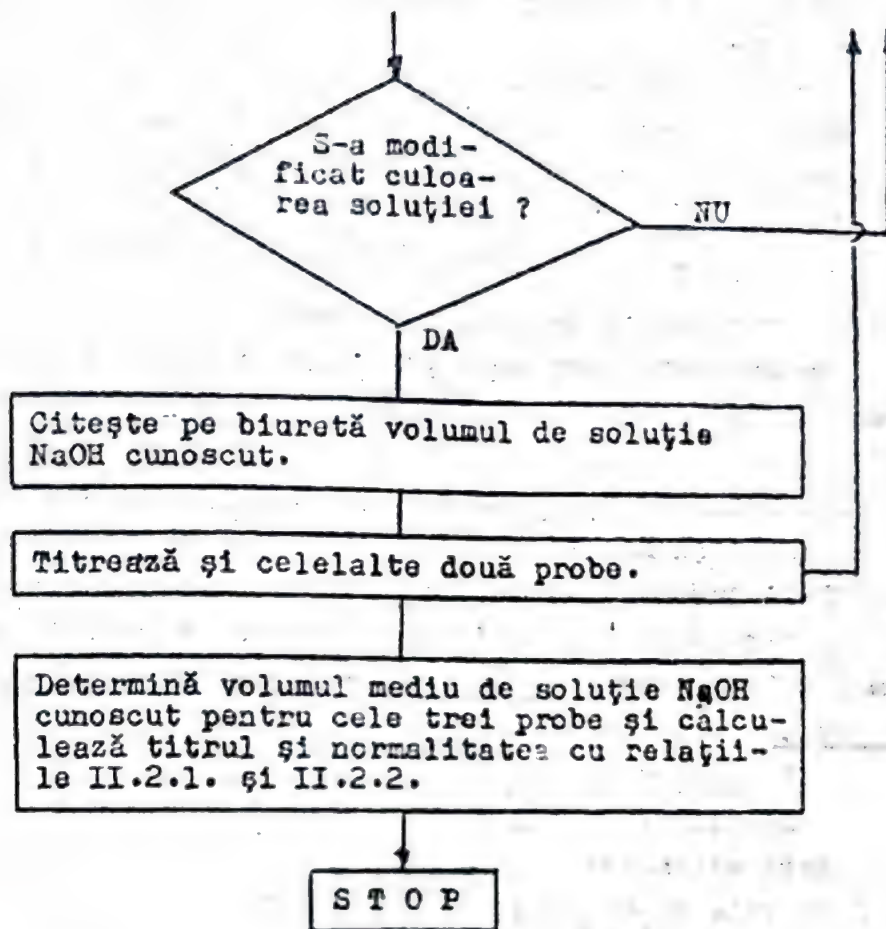
Nr. det.	V, ml NaOH	T, g/cm ³ NaOH	V, cm ³ HCl	V, cm ³ HCl	T, g/cm ³ HCl	n, echiv.l ⁻¹ HCl
1.						
2.						
3.						

Prezentați un exemplu de calcul.

Schema II.2.1.

Stabilirea titrului și normalității soluției de HCl





Lucrarea II.3.

DETERMINAREA DURITĂȚII APEI

Un rol important în aprecierea posibilităților de folosire a apei într-un anumit scop, de încadrare în limitele prevăzute prin condițiile de calitate, îl are analiza apei. Aceasta se realizează printr-un număr mare de tehnici de lucru, privind determinarea caracteristicilor fizice, organoleptice, chimice, biologice, bacteriologice etc.

Apele naturale conțin diverse substanțe dizolvate sau în stare dispersă (coloidal, suspensie). Cantitatea de săruri dizolvate și natura lor chimică depinde de compoziția straturilor întâlnite la suprafață și în interiorul scoarței terestre, de sursa de alimentare etc.

Pentru utilizarea apei în scopuri industriale, de exemplu ca apă de răcire sau pentru obținerea aburului, foarte importantă este

natura chimică a sărurilor dizolvate, în special a celor care dau duritate apei.

Prin duritate înțelegem cantitatea totală de săruri de calciu și magneziu existentă într-un litru de apă și exprimată în grame oxid de calciu. Duritatea apei se exprimă în grade de duritate, $^{\circ}\text{D}$.

$$1^{\circ}\text{D} = 10 \text{ mg CaO/l apă sau } 1 \text{ g CaO/100 l apă}$$

Deosebim duritatea temporară, permanentă și totală.

Prin duritate temporară (D_t), se înțelege conținutul în săruri de calciu și magneziu, sub formă de dicarbonați, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$.

Prin duritate permanentă (D_p) se înțelege conținutul în săruri de calciu și magneziu ale acizilor tari (CuCl_2 , MgCl_2 , CuSO_4 , MgSO_4). Prin însumarea durității temporare și permanente se obține duritatea totală (D_T) a apei. Determinarea durității se poate face prin mai multe metode: metoda directă, metoda complexometrică și metoda cu ajutorul soluțiilor de săpun.

1. Metoda directă

Reactivii necesari :

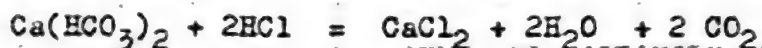
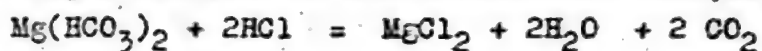
- 0,5 l acid clorhidric 0,1 n;
- 0,250 l soluție Na_2CO_3 0,1 n;
- 0,250 l soluție NaOH 0,1 n;
- indicator metiloranj.

Determinarea durității temporare, D_t .

Se măsoară cu un cilindru 100 cm^3 apă de analizat, se introduce într-un pahar sau balon conic de 250 cm^3 , se adaugă câteva picături de metiloranj și se titrează cu acid clorhidric 0,1 n (titru cunoscut). Titrarea se oprește exact la punctul de echivalență, deoarece pe aceeași probă se determină în continuare duritatea totală. Succesiunea fazelor de lucru este prezentată în schema

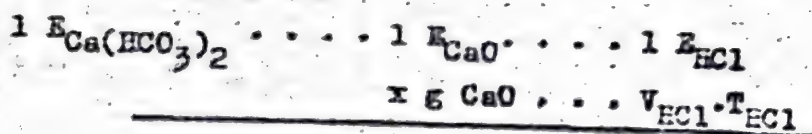
II.3.4.

În timpul titrării au loc următoarele reacții :



Deci sărurile de Ca^{2+} și Mg^{2+} care dau duritatea temporară sînt trecute în săruri ale durității permanente.

Calculul durității temporare se face astfel :



$$x = \frac{E_{CaO} \cdot T_{HCl} \cdot V_{HCl}}{E_{HCl}}, \text{ g CaO/100 cm}^3 \text{ apă}$$

raportînd la un litru apă, transformat în mg CaO și apoi în °D, rezultă următoarea formulă calcul :

$$D_t = \frac{E_{CaO} \cdot T_{HCl} \cdot 1000 \cdot V_{HCl}}{E_{HCl}}, \text{ } ^\circ D \quad (II.3.1)$$

unde: V_{HCl} - volumul de soluție acid clorhidric consumat la titrare, cm^3 .

Cunoscînd normalitatea soluției de acid clorhidric, se poate calcula T_{HCl} din formula :

$$n_{HCl} = \frac{T_{HCl} \cdot 1000}{E_{HCl}} \Rightarrow T_{HCl} = \frac{n_{HCl} \cdot E_{HCl}}{1000}$$

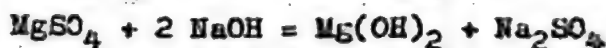
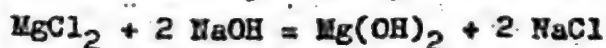
iar relația de calcul a durității temporare devine :

$$D_t = n_{HCl} \cdot E_{CaO} \cdot V_{HCl}, \text{ } ^\circ D \quad (II.3.2)$$

Determinarea durității totale

Proba utilizată la determinarea durității temporare se fierbe 10-15 minute pentru a îndepărta dioxidul de carbon, după care se adaugă cu pipeta 15 cm^3 soluție Na_2CO_3 0,1 n și 15 cm^3 soluție NaOH 0,1 n. Amestecul se fierbe încă 5-10 minute pentru a favoriza precipitarea sărurilor de calciu și de magneziu care dau duritatea permanentă. Folosim schema de lucru II.3.1.

La adăugarea Na_2CO_3 și NaOH au loc următoarele reacții :



După răcire, soluția se filtrează pentru a separa precipitatul format, se spală filtrul de 2-3 ori cu apă bidistilată și se titrează excesul de Na_2CO_3 și NaOH din filtrat cu soluția HCl 0,1n în prezență de metiloranj.

Separat, într-un balon conic se introduc 15 cm^3 soluție

Na_2CO_3 0,1 n și 15 cm^3 soluție NaOH 0,1 n, se adaugă 50 cm^3 apă bidistilată, 2-3 picături metiloranj și se titrează cu soluție acid clorhidric 0,1 n (proba oarbă). Duritatea totală se calculează cu relația :

$$D_T = n_{\text{HCl}}(V'_{\text{HCl}} - V_{\text{HCl}}) \cdot E_{\text{CaO}}, {}^{\circ}\text{D}.$$

unde: n_{HCl} - normalitatea soluției de HCl ;

V_{HCl} - acidul clorhidric consumat la titrarea exeesului de NaOH și Na_2CO_3 , cm^3 ;

V'_{HCl} - acidul clorhidric consumat la proba oarbă, cm^3 ;

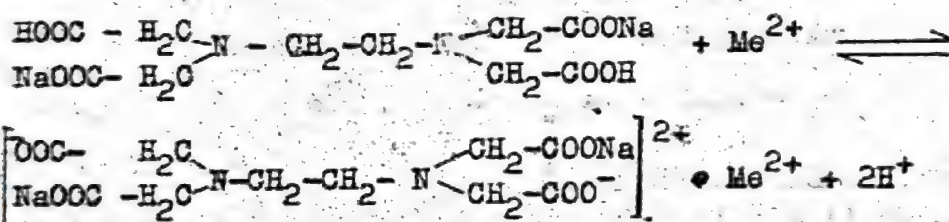
E_{CaO} - echivalentul chimic al oxidului de calciu, g ;

Cunoscând duritățile D_t și D_T poate fi determinată și duritatea permanentă $D_p = D_T - D_t$.

Determinarea durității totale prin metoda complexometrică

Principiul metodei

Metoda constă în complexarea cationilor Ca^{2+} și Mg^{2+} , cu sarea disodică a acidului etilen-diaminotetraacetic, (complexon III), în prezență de negru eriocrom T drept indicator, după reacția :



Sfârșitul complexării, atingerea punctului de echivalență, sint puse în evidență prin virajul indicatorului de la roșu la albastru.

Indicatorul negru eriocrom T este un colorant organic care cu cationii formează complecși colorați. Când un astfel de complex colorat se titrează cu complexon III, este descompus treptat datorită formării unui nou și mult mai stabil complex al cationilor de calciu și magneziu cu complexon III. La punctul de echivalență, culoarea inițială a complexului formată de indicator cu cationii ce urmează să fie determinați dispăre și apare culoarea indicatorului liber.

Reactivii necesari

- soluție tampon bazică (54 g NH_4Cl se dizolvă în 350 cm^3 NH_4OH concentrat și se aduce cu apă distilată la 1 litru);

- soluție 0,02 m de complexon III; (3,7224 g complexon III [C_{III}] se trec într-un balon cotat de 1000 cm^3 și se aduc la cotă cu apă distilată);

- indicator negru eriocrom -T (amestec solid, mojarat, de indicator cu KCl și NaCl în proporție de 1:200).

Modul de lucru

La o probă de 100 cm³ apă de analizat, se adaugă 5 cm³ amestec tampon și un vîrf de spatulă de indicator. Soluția capătă o culoare roșie și se titrează încet, în picături, cu soluție de complexon III din biuretă pînă la schimbarea culorii în albastru.

Duritatea totală se calculează cu formula :

$$D_T = V \cdot F \cdot 1,22 \quad (\text{II.3.3.})$$

unde: V - soluție complexon folosită la titrare, cm³.

F - factorul soluției de complexon (pentru soluție complexon III exact 0,02 m, F = 1);

1,122-mg CaO carecorespund la 1 cm³ soluție complexon III 0,02 m. Reprezintă totodată și 1,122°D deoarece 1°D = 10 mg CaO în 1000 cm³ apă.

Rezultatele experimentale se vor prezenta sub forma tabelelor de mai jos.

Tabelul II.3.1

Duritatea temporară prin metoda directă.

Nr. det.	N, cm ³ apă	V, cm ³ HCl	T, g/cm ³ HCl	D _T , °D
1.				
2.				
3.				

Prezentați un exemplu de calcul.

Tabelul II.3.2.

Duritatea totală și permanentă prin metoda directă.

Nr. crt.	N, cm ³ apă	V', cm ³ HCl	V, cm ³ HCl	D _T , °D	D _P , °D
1.					
2.					
3.					

Prezentați un exemplu de calcul

Tabelul II.3.5.

Duritatea totală prin metoda complexometrică

Nr. crt.	N, cm ³ apă	V _{Ca} , cm ³	M _{Ca} , mol/litru	D _T , °D
1.				
2.				
3.				

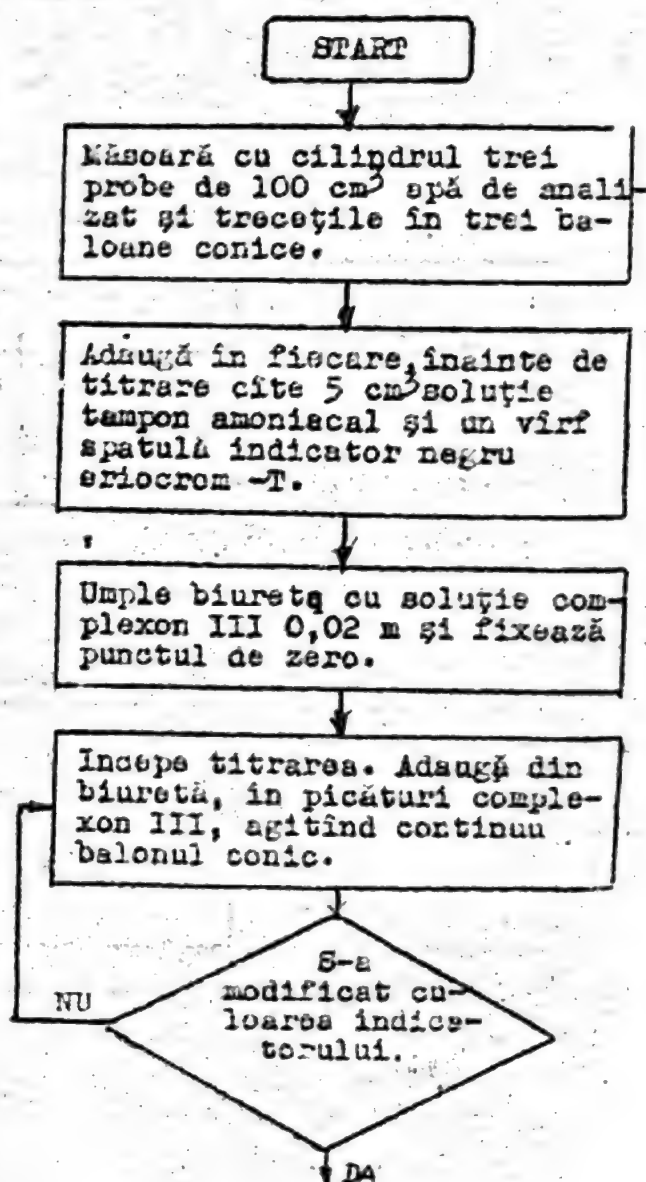
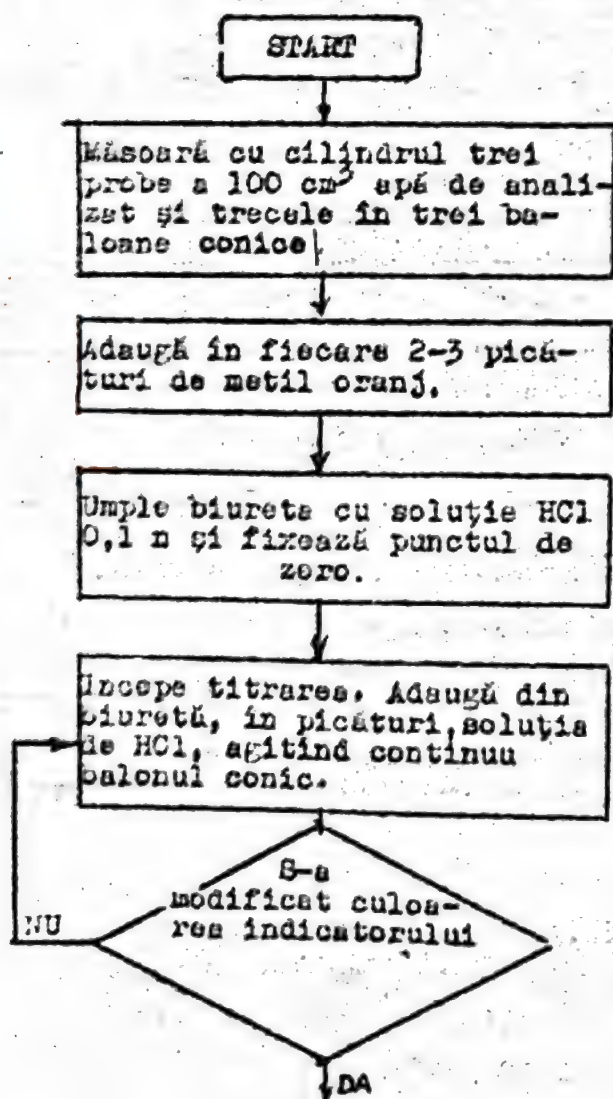
Prezentați un exemplu de calcul.

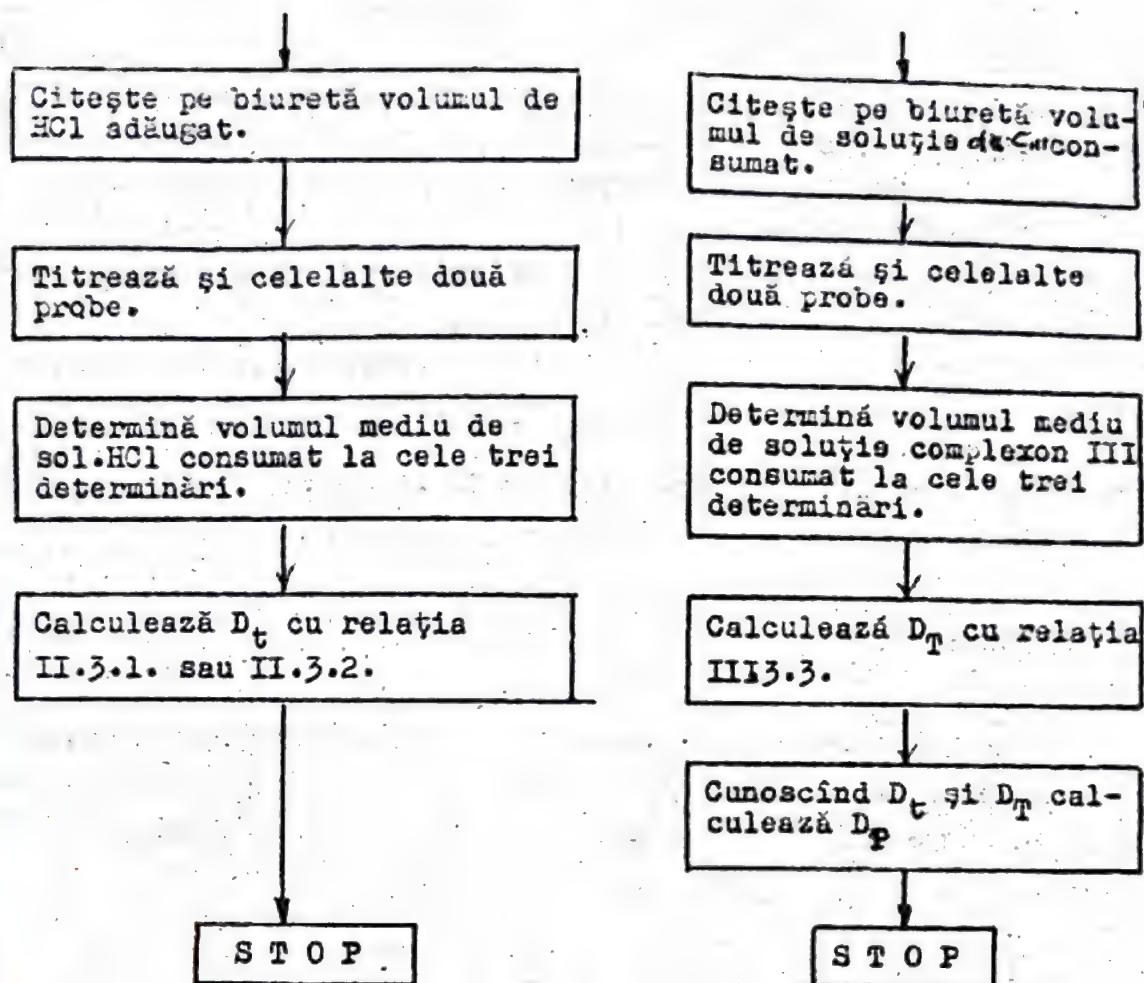
Schema II.3.1.

DETERMINAREA DURITĂȚII APELOR

Duritatea temporară

Duritatea totală și permanentă





Lucrarea II.4.

TITRAREA POTENTIOMETRICA

Titrarea potențimetrică are avantajul de a fi aplicabilă și la soluții opalescente, fluorescente, opace sau pentru care nu există indicatori.

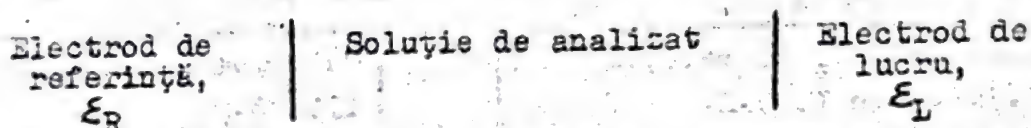
Metodele potențimetrice de analiză constituie o grupă de metode electrochimice care se bazează pe determinarea potențialului unui electrod adecvat, scufundat în soluția de concentrat.

Electrodul reprezintă un sistem electrochimic constituit din două faze aflate în contact, caracterizat prin apariția între cele două faze a unei diferențe de potențial electric, ca urmare a unei reacții de transfer de sarcini electrice. La rândul ei reacția electrochimică este determinată de felul și de activitatea speci-

lor ionice prezentate, de natura electrodului precum și de mărimea curentului ce trece prin sistem. Prin asocierea acestui electrod (electrod de lucru) cu un alt electrod (electrod de referință), se realizează o celulă electrochimică. În cazul în care între cei doi electrozi apare, în mod spontan o diferență de potențial, celula respectivă se numește pilă electrică. Forța electromotoare (f.e.m.) a unei pile electrice se identifică în mărime și semn cu diferența de potențial, în condiții de curent zero sau foarte apropiat de zero, dintre electrodul de lucru și cel de referință.

$$E = \epsilon_L - \epsilon_R$$

În cazul nostru, pila electrică poate fi reprezentată schematic astfel :



La baza determinărilor potențiometrice stă dependența dintre potențialul de electrod și electrodului de lucru și activitatea speciei de analizat. În anumite condiții experimentale această dependență este redată de ecuația lui Nernst :

$$\epsilon = \epsilon^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{\pm}$$

unde: ϵ^0 - potențialul standard al electrodului;

R - constanta gazelor perfecte;

T - temperatura absolută;

F - numărul lui Faraday;

n - numărul de electroni implicați în reacția de electrod sau sarcina electrică a ionului determinat de potențial;

a_{\pm} - activitatea ionului determinat de potențial (semnul + pentru cation, semnul - pentru anion).

În realizarea unei pile se utilizează diferite tipuri de electrozi de lucru și de referință. După natura sistemului electrochimic se deosebesc electrozi de specie întâi, a doua, electrozi redox, electrozi cu membrană etc.

Un metal în contact cu soluția unei sări solubile a metalului respectiv constituie un element din specie întâi. Un metal în contact cu o sare greu solubilă, sau un complex stabil al metalului

respectiv într-o soluție a sării ușor solubilă, formează un electrod de specie a doua. Electrocul Ag/AgCl și cel de calomel ca electrozi de specie a doua se utilizează cel mai frecvent ca electrozi de referință.

Electrozii membrană sînt sistemele electrochimice în care o membrană selectivă separă două soluții de electroliți, între care se stabilește o diferență de potențial electric datorită diferenței de activitate a unui ion comun, aflat de ambele părți ale membranei. Dacă concentrația ionului respectiv dintr-o parte a membranei se menține constantă, potențialul electrodului va depinde de activitatea ionului din cealaltă parte.

Se cunoaște un număr mare de electrozi cu membrană, dintre care cel mai bine studiat este electrodul specific pentru ioni de H^+ . Titrarea potențiometrică este o metodă de determinare a concentrației unei probe necunoscute, care se bazează pe urmărirea variației potențialului unui electrod indicator, aflat în proba de analizat, variație cauzată de adaosul soluției de titrare. Curba de titrare potențiometrică este reprezentarea grafică a variației potențialului electrodului indicator, de fapt a f.e.m. a celulei, în funcție de volumul de titrant adăugat. Deoarece între potențialul electrodului indicator și concentrația probei titrate există o dependență logaritmică înseamnă că forma curbei de titrare potențiometrică va fi logaritmică, sub formă de S, cu punct de inflexiune. Deci, cu o variație treptată în decursul titrării și cu schimbarea bruscă în jurul punctului de echivalență.

Problema cea mai importantă în acest tip de titrare constă în stabilirea cu precizie a punctului de echivalență. Pentru aceasta sînt cunoscute metode grafice, instrumentale și de calcul. În cazul metodei grafice, fig. II.4.1., se prezintă pe hîrtie milimetrică variația potențialului electrodului de lucru în (mV), în funcție de volumul de titrat adăugat și se determină punctul de inflexiune a curbei de titrare. Determinarea punctului de echivalență dintr-o curbă de titrare se face cu ajutorul desenului auxiliar din fig. II.4.1. Se duc mai întîi tangentele la porțiunile inițiale și finale ale curbei de titrare. Se duce tangenta prin punctul de inflexiune și prin intersecțiile cu primele tangente se duc paralele la axa X. Se duce o a doua diagonală prin paralelogramul ce se formează și din intersecția diagonalelor se coboară o verticală. Aceasta intersectează axa V în punctul egal cu volumul de echivalență.

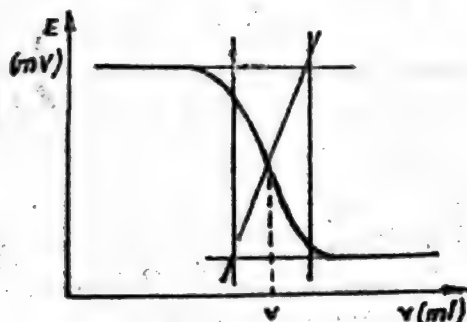


Fig.II.4.1. Determinarea
volului de echivalență.

Partea experimentală

Practic se titrează o soluție de acid sulfuric de concentrație necunoscută cu soluție de NaOH de concentrație 0,1 n. În acest scop, într-un pahar Berzelius, de 100 ml, se introduc 10 ml (măsurati cu pipeta) soluție acid sulfuric de concentrație necunoscută și se diluează cu apă distilată până la volumul de 60 ml. În acest pahar se introduc agitatorul magnetic și cei doi electrozi, electrodul de sticlă, respectiv electrodul de calomel și se fixează pe plita agitatorului, fig.II.4.2. Se aduce deasupra paharului vârful biuretei din care se adaugă în cantități mici soluție NaOH 0,1 n. După fiecare adăugare se citește la milivoltmetru valoarea potențialului. Se întocmește un tabel cu două coloane, în prima coloană se trece volumul de hidroxid adăugat, iar în cea de a doua potențialul în mV. După ce se realizează o variație bruscă de potențial se continuă adăugarea hidroxidului de sodiu până când practic potențialul rămâne constant. Succesiunea fazelor de lucru este prezentată în schema II.4.1.

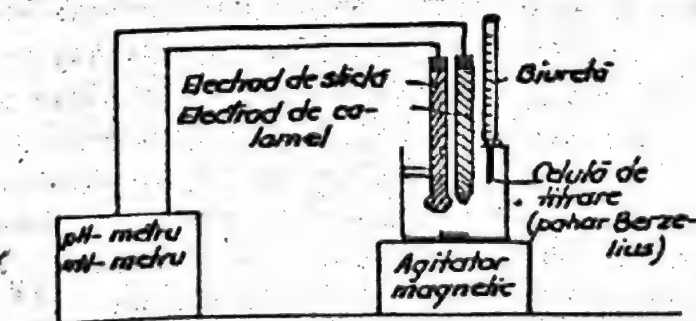


Fig.II.4.2. Schema instalației de titrare potențimetrică

Aparatură:

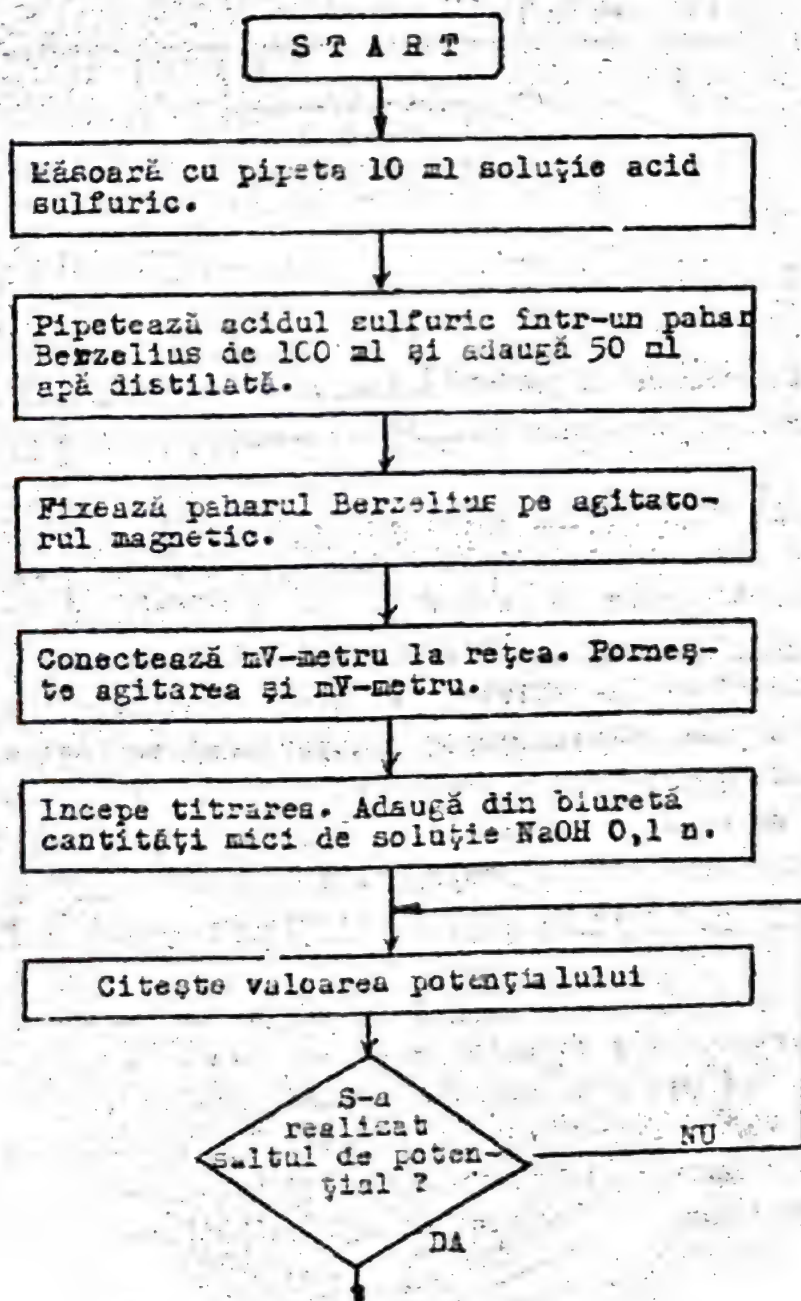
- milivoltmetru (pH-metru);
- biuretă;

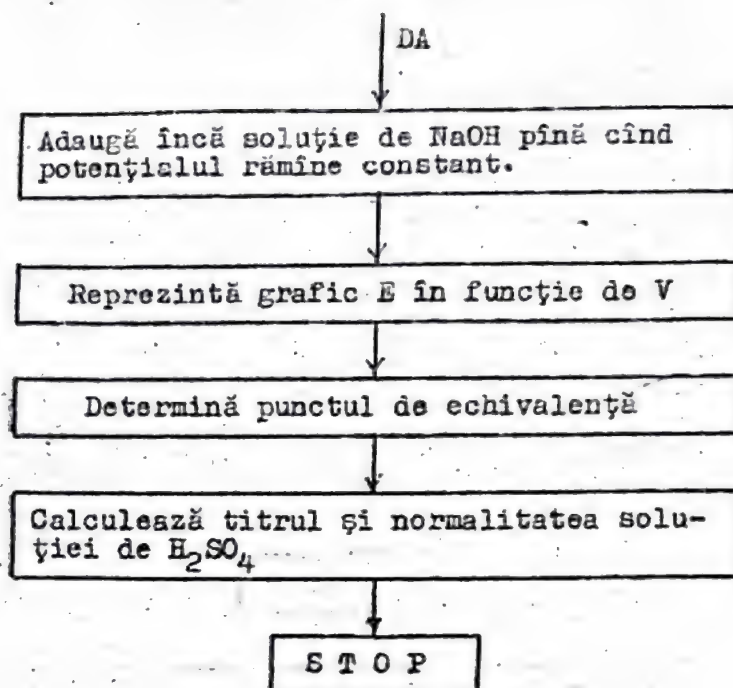
- agitator magnetic;
- pahar Berzelius de 100 ml;
- pipetă de 5-10 ml;
- cilindru gradat 50-100 ml;

Reactivi :

- soluție NaOH 0,1 n;
- soluție H_2SO_4 de concentrație necunoscută.

Schema II.4.1.





Lucrarea II.4.5.

DETERMINAREA SCADERII PUNCTULUI DE SOLIDIFICARE A SOLUTIILOR FATA DE A SOLVENTILOR

Scopul lucrării : familiarizarea studenților cu aplicarea legilor soluțiilor diluate la soluții solide (cum sînt aliajele metalice utilizate în tehnică).

Principii teoretice. Proprietățile soluțiilor diferă de cele ale solventului și ale solutului. Cu cît cantitatea de solut crește, proprietățile soluțiilor se îndepărtează tot mai mult de cele ale solventului pur. Unele proprietăți fizice ale soluțiilor depind numai de numărul particulelor solutului și nu de natura substanței dizolvate. Aceste proprietăți se numesc mărimi coligative, cum sînt: presiunea de vapori p , presiunea osmotică π , a soluțiilor etc.

Presiunea de vapori p , a soluțiilor. La aceeași temperatură, prezența particulelor de solut nevolatil duce la o presiune de vapori a soluției mai mică decît a solventului pur.

Analizînd diagrama de fază a unor soluții (de exemplu soluții apoase) comparativ cu a solventului pur (apa), se vede o deplasare a curbei de vaporizare a soluției apoase față de cea a apei spre

valori mai mici ale presiunii de vapori, figura II.5.1.

La aceeași temperatură, scăderea presiunii de vapori Δp va fi :

$$\Delta p = p^0 - p \quad (II.5.1)$$

unde p^0 este presiunea de vapori a solventului pur, iar p , presiunea de vapori a soluției.

Scăderea presiunii de vapori Δp a soluției față de cea a solventului pur este proporțională cu concentrația soluției, mai exact cu fracția molară x_2 a solutului, conform legii lui Raoult :

$$\Delta p = p^0 \cdot x_2 = p^0 \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (II.5.2)$$

unde n_1, n_2 reprezintă numărul de moli de solvent respectiv de solut.

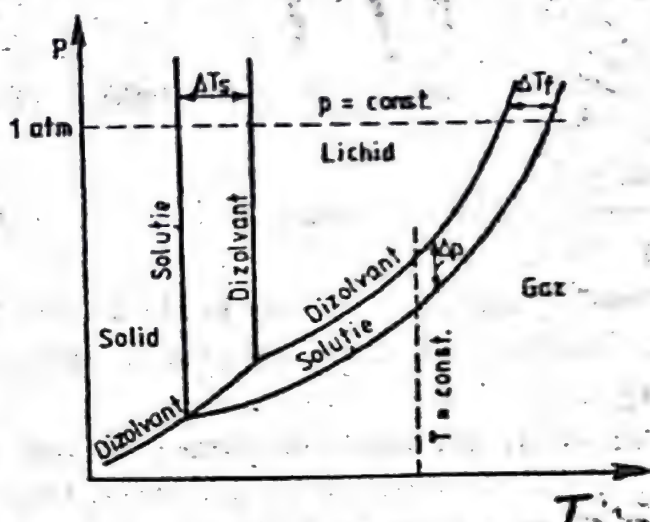


Fig.II.5.1. Diagrama de faze a soluției și a solventului pur.

Din figura II.5.1. se mai poate vedea că scăderea presiunii de vapori a soluției față de solventul pur, atrage după sine o creștere a temperaturii de fierbere (ΔT_b) a soluției față de solventul pur și o micșorare a temperaturii de solidificare (ΔT_s), în condițiile în care solutul nu este volatil (faza de vapori conține doar moleculele solventului) și faza solidă este formată din solvent pur.

Ca și scăderea presiunii de vapori Δp și variațiile punctelor de fierbere ΔT_b , respectiv de topire ΔT_s , sînt proporționale cu

concentrația exprimată în molalități (b), a soluției :

$$\Delta T_f = T_f - T_f^0 = K_E \cdot b \quad (\text{II.4.5.3})$$

$$\Delta T_s = T_s - T_s^0 = K_C \cdot b \quad (\text{II.4.5.4})$$

unde K_E este constantă ebullioscopică a solventului sau ridicarea punctului de fierbere, iar K_C , constanta crioscopică a solventului sau coborîrea punctului de solidificare (congelare).

Intr-adevăr pentru $b = 1$, valoarea lui ΔT în ambele cazuri este chiar K .

Dacă se utilizează mase de solvent m_1 și solut m_2 , de mase moleculare M_1 respectiv M_2 formulele devin :

$$\begin{aligned} n_2 &= m_2/M_2 \text{ moli solut corespund la } m_1 \text{ solvent} \\ b & \text{ moli solut corespund la } 1000 \text{ g solvent} \end{aligned}$$

$$b = \frac{1000 \cdot m_2}{m_1 \cdot M_2}$$

atunci:

$$\Delta T_f = K_E \frac{1000 \cdot m_2}{m_1 \cdot M_2} \text{ (formulă ebullioscopică)} \quad (\text{II.4.5.5})$$

$$\Delta T_s = K_C \frac{1000 \cdot m_2}{m_1 \cdot M_2} \text{ (formulă crioscopică)} \quad (\text{II.4.5.6})$$

Măsurarea temperaturilor de fierbere și de solidificare ale soluțiilor sînt cunoscute sub denumirea de procese ebullioscopice respectiv crioscopice.

Pentru același solvent, constanta crioscopică are valoare mai mare decît cea ebullioscopică de aceea este indicată folosirea metodei crioscopice atunci cînd se urmărește determinarea masei moleculare a solutului.

În tabelele II.4.5.1. și II.4.5.2. sînt date constantele ebullioscopice și crioscopice ale unor solvenți :

Tabelul II.4.5.1.

Constantele ebullioscopice K_E ale unor solvenți

Solvent	K_E	$T_f, ^\circ\text{C}$	M
Apă	0,513	100	180,2
Benzen	2,63	78,1	78,1
Alcool etilic	1,20	78,4	78,4
Alcool metilic	0,83	64,7	64,7

continuare la tab. II.1.5.1.

Cloroform	3,85	119,4	61,2
Tetraclorură de carbon	5,02	153,8	76,8

Tabelul II.1.5.2.

Solvent	K_C	M	$T_s, ^\circ C$
Apă	1,860	18	0,00
Benzen	5,12	78,1	5,53
Canfor	49,8	152,23	179,0
Argint	120,0	107,9	961,9
Aluminiu	18,7	26,98	660,0
Aur	224,0	196,97	106,4
Bariu	145,0	137,34	714,0
Beriliu	15,4	9,01	1277,0
Bismut	47,0	208,98	271,3
Calciu	47,0	40,08	838,0
Cadmium	54,0	112,40	320,9
Cobalt	101,0	58,93	1495,0
Cupru	74,9	63,54	1083,0
Fier	102	55,85	1536
Litiu	3,9	6,94	180,5
Magneziu	19,2	24,31	650,0
Mangan	71,9	54,94	1245,0
Mercur	39,3	200,59	-38,4
Nichel	82,6	58,71	1453,0
Osmiu	633,0	190,2	3000,0
Platină	344,0	195,1	1769,0
Plumb	122,0	207,19	327,4
Potasiu	16,0	39,1	63,0
Sodiu	10,2	22,99	97,0
Staniu	35,0	118,69	231,9
Wolfram	614,0	183,85	3410,0
Zinc	35,0	65,37	419,6

Pe baza formulei crioscopice a soluțiilor se poate calcula temperatura la care are loc solidificarea unei soluții solide (unui aliaj) metalice, precum și realizarea diferitelor amestecuri antigel.

Prin dizolvarea unor săruri sau substanțe organice se obțin soluții cu temperaturi de solidificare mai scăzute decât a solven-
tului pur, tabelul II.5.3.

Tabelul II.5.3.

Cantități de substanțe care adăugate la 100 g apă
dau soluții ce se solidifică la temperaturi joase

Substanța (solut)	Temperatura de solidificare a soluției, °C								
	-5	-10	-15	-20	-25	-30	-40	-50	-60
NaCl	8,46	16,1	22,9	29,4	23,8	-	-	-	-
MgCl ₂	7,66	13,4	17,7	21,1	24	25,9	-	-	-
CaCl ₂	9,67	16,6	21,9	26,3	29,9	33,3	38,8	43,8	-
etanol	11,1	23	34	46	57,5	69,5	104	-	-
lactat de sodiu	10,5	19	27,5	34	42	49,5	64	80	100
glicerină	20,5	42	56	68	80	90,5	113	138	-
glicol	13	28	43	57,5	69,5	82	108	144	-

În tabelul II.5.4. sînt trecute cele mai utilizate soluții
antigel pe bază de etanol, glicerină sau etilenglicol.

Tabelul II.5.4.

Soluții antigel

Apă-alcool			Apă-glicerină		
Etanol % masă	T _{solidif.} °C	Densitatea la 20°C	Glicerină % masă	T _{solidif.} °C	Densitate la 20°C
2,5	-1,0	0,99363	10	-1,6	1,02395
4,8	-2,0	0,98971	20	-4,8	1,04880
6,8	-3,0	0,98658	30	-9,5	1,07470
11,3	-5,0	0,98006	40	-15,4	1,10135
13,8	-6,1	0,97670	50	-23,0	1,12845
16,4	-7,5	0,97336	60	-34,7	1,15605
17,5	-8,7	0,97194	70	-38,9	1,18355
18,8	-9,4	0,97024	80	-20,3	1,21090
20,3	-10,6	0,96823	90	-1,6	1,23755
22,1	-12,2	0,96578	100	-17,0	1,26362
24,2	-14,0	0,96283			
26,7	-16,0	0,95914			

continuare tabel II.1.5.4.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
			Apă - etilenglicol		
29,9	-18,9	0,95400	12,5	-3,9	1,019
33,8	-23,6	0,94715	17	-6,7	1,020
39,0	-28,7	0,93720	25	-12,2	1,038
46,3	-33,9	0,92193	32,5	-17,8	1,048
56,1	-41,0	0,90008	38,5	-23,3	1,056
71,9	-51,3	0,86311	44,0	-28,9	1,069
			49,0	-34,4	1,069
			52,5	-40,0	1,073

Constantele crioscopice cresc în general cu creșterea temperaturii de topire a solventului. Unele substanțe cum sînt metalele în general au constante crioscopice de ordinul zecilor sau sutelor de grade, astfel încît cantități mici de adaosuri de aliere duc la scăderi însemnate ale temperaturilor de solidificare. În acest caz pentru măsurarea temperaturii se pot utiliza termometre obișnuite. În cazul solvenților uzuali (apă, benzen, cloroform, etc.) care au constante crioscopice mici, scăderea temperaturii de solidificare a soluțiilor este mică și pentru ca diferența de temperatură să fie măsurată suficient de precis, trebuie folosite termometre cu sensibilitate mare, gradate în sutimi de grad (termometrul Beckmann), sau să se lucreze cu concentrații mari, cînd însă soluțiile se îndepărtează de la comportarea ideală și legile soluțiilor diluate nu se mai pot aplica.

În determinările experimentale este indicat să folosim un solvent cu o constantă crioscopică apreciabilă și temperatură de topire relativ scăzută. În cazul substanțelor organice se poate utiliza ca solvent, camforul ($K_G = 49,8^\circ$, temperatură de topire 179°C), care în stare topită poate dizolva mulți compuși organici.

Măsurarea temperaturilor de solidificare a soluțiilor este cunoscută ca metodă microcrioscopică (RST)

Aparatură și reactivi

- termometru;
- tub capilar de sticlă în care se introduce proba;
- stativ metalic;
- trepied;
- clemă de susținere;
- sită de asbest;

- bec de gaz;
- ochelari de protecție;
- sticlă de ceas;
- spatulă din sirmă inox;
- eprubete care conțin amestecuri formate din camfor și cantități diferite dintr-o altă substanță (naftalină, acenafte, etc)

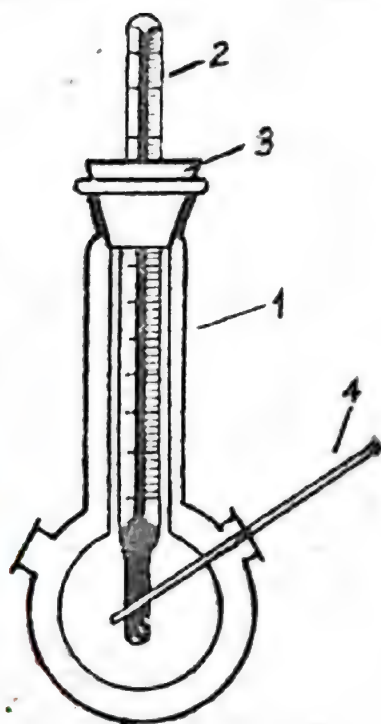


Fig.II.5.2. Aparat pentru determinarea punctului de topire.

1-balon sticlă termorezistentă; 2-termometru; 3-dop pentru fixarea termometrului; 4- tub capilar cu amestecul de analizat.

Succesiunea operațiilor

Punctele de topire se determină pe mici cantități de soluție (amestecuri) introduse în capilara de sticlă și încălzite într-o baie de acid sulfuric concentrat.

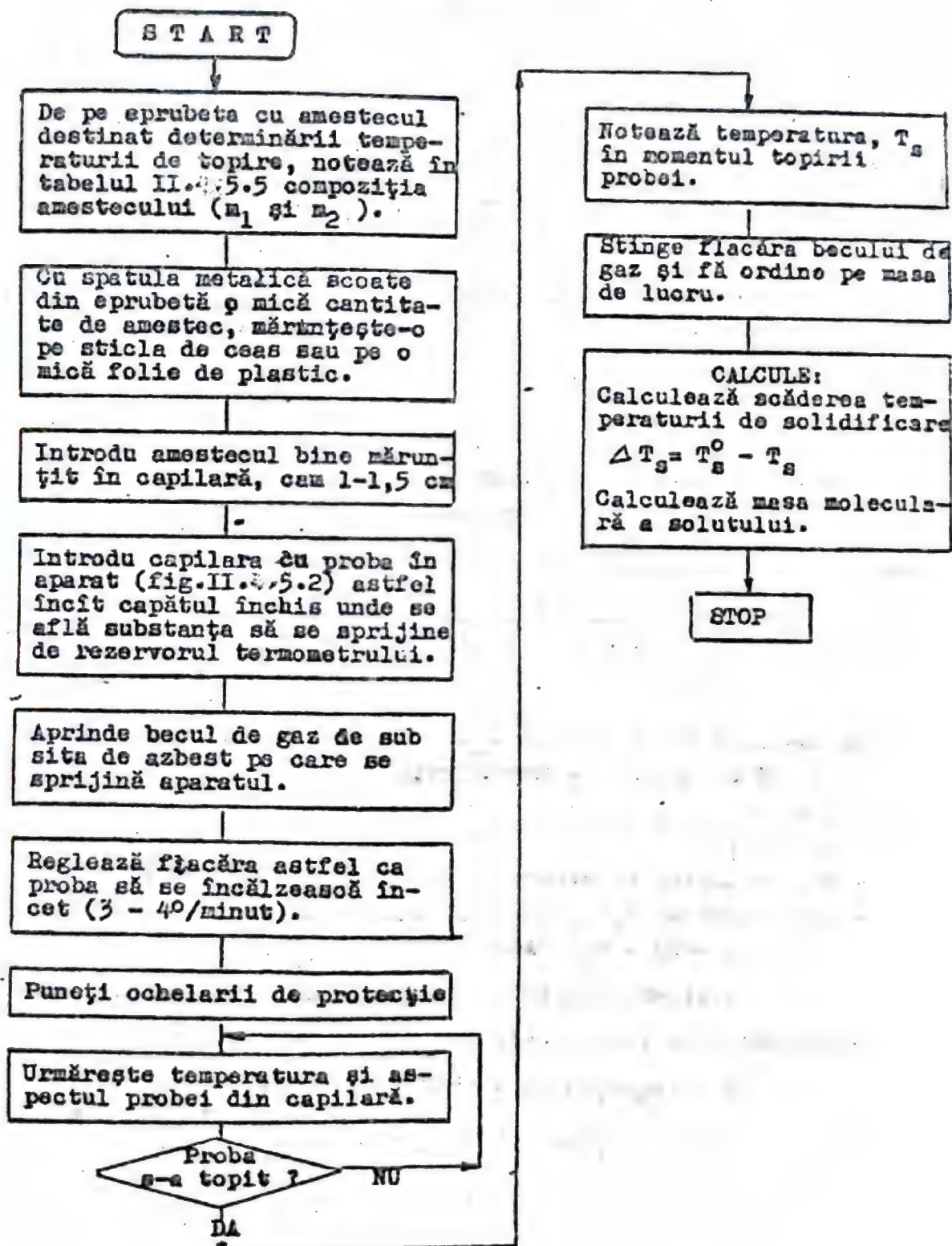
ATENȚIE ! Folosiți ochelari de protecție pentru a evita eventualele accidente, prin stropire cu acid sulfuric.

Modul de lucru reiese din schema de lucru II.5.1. Rezultatele măsurătorilor și ale calculelor se vor trece în tabelul II.5.5

Tabelul II.5.5.

m_1 (g)	m_2 (g)	T_{solvent} (°C)	T_C (°C)	M_{solut}

Schema II.4.5.1.
Metoda microscopice de determinare
a temperaturii de solidificare și a
masei moleculare



Probleme rezolvate

1. Se cere concentrația procentuală a soluției dacă prin evaporarea a 600 g soluție se obțin 15 g sare.

Se cunoaște:

$$m_d(\text{solutul}) = 15 \text{ g sare}$$

$$m_g(\text{masa soluției}) = 600 \text{ g}$$

$$C\% = (m_d/m_g) \cdot 100 = 1500/600 = 2,5; R = 2,5\%$$

sau:

$$600 \text{ g soluție conțin } 15 \text{ g sare}$$

$$100 \text{ g } " \quad " \quad x \text{ g sare}$$

$$x = 2,5\%$$

2. Ce cantitate de substanță este necesară pentru a obține 250 g soluție 35 % ?

Se cunoaște :

$$C\% = 35$$

$$m_g = 250 \text{ g}$$

$$C\% = (m_d/m_g) \cdot 100; 35 = (m_d/250) \cdot 100$$

$$m_d = 87,5 \text{ g substanță}$$

sau :

$$100 \text{ g soluție conțin } 35 \text{ g substanță}$$

$$250 \text{ g soluție } " \quad " \quad x \text{ g substanță}$$

$$x = 87,5 \text{ g substanță}$$

$$R = 87,5 \text{ g subst.}$$

3. Se amestecă 300 g soluție H_2SO_4 40 % cu 600 g soluție H_2SO_4 70 %. Să se determine concentrația procentuală a soluției rezultate.

Calculăm :

$$\text{- masa soluției rezultate } (m_g) = 300 \text{ g} + 600 \text{ g} = 900 \text{ g}$$

$$\text{- cantitatea de } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ din cele două soluții:}$$

$$m_d = (C\% \cdot m_g) / 100$$

$$\text{deci: } (40 \cdot 300) / 100 + (70 \cdot 600) / 100 = 540 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4 = m_d$$

$$\text{- concentrația procentuală a } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ din amestec :}$$

$$C\% = (m_d/m_g) \cdot 100 = (540 \cdot 100) / 900 = 60$$

$$R = \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 60\%$$

4. Să se calculeze molaritatea și titrul soluției 2n de clorură ferică. $A_{Fe} = 55,8$; $A_{Cl} = 35,5$;

$$M_{FeCl_3} = 55,8 + 3 \cdot 35,5 = 162,3$$

$$E_{FeCl_3} = 162,3 / 3 \cdot 1 = 54,1$$

Soluția fiind 2n \Rightarrow 1 litru soluție conține $2 \cdot 54,1$ g $FeCl_3$

$$M \text{ (molaritatea)} = g_{FeCl_3} / M_{FeCl_3} = 108,2 / 162,3 = 0,666 \text{ moli } FeCl_3 / \text{ litri soluție}$$

$$T_{FeCl_3} = E_{FeCl_3} / 1000 = 108,2 / 1000 = 0,1082 \text{ g } FeCl_3 / \text{ ml soluție}$$

5. Pentru determinarea durtății temporare, D_t , unei ape s-au luat în analiză 50 ml apă și s-au titrat cu o soluție de HCl în prezență de metiloranj, consumându-se 1,6 ml HCl. Sa se calculeze durtatea temporară, D_t , a apei știind că $T_{HCl} = 0,0036$ g HCl/ml soluție.

Reacțiile decurg de la echivalent la echivalent și putem scrie:

$$\begin{array}{l} 1 E_{HCl} (36,5 \text{ g}) \dots\dots\dots 1 E_{CaO} (28 \text{ g}) \\ 1,6 \cdot 0,0036 \text{ g HCl} \dots\dots\dots x, \text{ g CaO} \end{array}$$

$$x = 4,41 \cdot 10^{-3} \text{ g CaO} = 4,41 \text{ mg CaO}$$

$$\begin{aligned} 1000 \text{ ml apă vor conține: } & (4,41 \text{ mg CaO} / 50) \cdot 1000 = \\ & = 88,2 \text{ mg CaO} \end{aligned}$$

Știind că: $1^\circ D = 10 \text{ mg CaO} / 1000 \text{ ml apă}$

$$D_t = 88,2 / 10 = 8,2^\circ D$$

6. Care din următoarele soluții apoase se va solidifica la temperatură mai joasă ?

a) soluție cu 30% alcool etilic (C_2H_5OH) ;

b) soluția cu 30 % glicerină ($C_3H_8O_3$) ;

Rezolvare :

$$T_G(a) = ? \quad K_{H_2O} = 1,86$$

$$T_G(b) = ?$$

concentrația molară b , a soluțiilor va fi :

$$a) \quad b = \frac{30 \cdot 1000}{70} \cdot \frac{1}{46} = 9,3 \text{ mol} / 1000 \text{ g } H_2O$$

$$b) \quad b = \frac{30 \cdot 1000}{70} \cdot \frac{1}{92} = 4,65 \text{ mol} / 1000 \text{ g } H_2O$$

$$\Delta T_C (\text{soluție de alcool}) = 1,86 \cdot 9,3 = 17,3^\circ\text{C};$$

$$T_C = -17,3^\circ\text{C}.$$

$$\Delta T_C (\text{soluție glicerină}) = 1,86 \cdot 4,65 = 8,6^\circ\text{C}$$

$$T_C = -8,6^\circ\text{C}.$$

R: a) $T_C = -17,3^\circ\text{C}$;
b) $T_C = -8,6^\circ\text{C}$

7. Care trebuie să fie concentrația molară și procentuală de masă, a unui aliaj Fe-Ni, pentru ca temperatura de topire a aliajului să fie cu 150°C mai scăzută decât a fierului pur ?
- Rezolvare :

$$\Delta T_C = K \cdot b$$

$$b = 150/102 = 1,47 \text{ moli atomi Ni/1000 g Fe}$$

$$1,47 \text{ moli atomi Ni} = 86,66 \text{ g Ni}$$

$$\% \text{ Ni} = \frac{86,66 \text{ g Ni} \cdot 100}{1086,6 \text{ g soluție}} = 7,8$$

$$R = b = 1,47 \text{ mol/1000 g solv.};$$

$$\% \text{ Ni} = 7,8$$

PROBLEME PROPUSE

1. Câți moli substanță conțin 250 cm^3 soluție H_3PO_4 20% cu $\rho = 1,11 \text{ g/cm}^3$?

$$R = 0,56 \text{ mol.}$$

2. Câți moli substanță conțin 400 g soluție H_2SO_4 49% ?

$$R = 2 \text{ mol.}$$

3. Se cere concentrația procentuală a soluției care conține 2,5 mol NaOH la 900 g apă.

$$R = 10 \%.$$

4. Care este concentrația procentuală a unei soluții de: a) HNO_3 și b) H_2SO_4 , pentru ca la fiecare mol de acid să revină 20 moli apă ?

$$R: \text{ a) } 15\%;$$

$$\text{ b) } 21\%$$

5. Să se calculeze molalitatea și fracțiile molare ale unei soluții 20% sulfat de mangan.

$$R = 1,65 \text{ m}; X_{\text{MnSO}_4} = 0,0288$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,971$$

6. Să se calculeze concentrația procentuală a unei soluții MnCl_2 2 p (molară).

$$R = 20,12 \%$$

7. La analiza unei ape industriale s-a găsit că în 10 litri apă se găsesc 0,4 g MgSO_4 , 0,2 g CaSO_4 și 0,15 g $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Să se determine D_t , D_p și D_T .

$$R = D_t = 0,51^\circ\text{D}; D_p = 2,68^\circ\text{D}; \\ D_T = 3,19^\circ\text{D}.$$

8. Duritatea totală a unei ape este 19°D și are un conținut de 22 mg Ca^{2+}/l . Să se calculeze duritatea magneziană și calcică a apei.

$$R = D_{T_{\text{Ca}}} = 3,08^\circ\text{D}; \\ D_{T_{\text{Mg}}} = 15,92^\circ\text{D}.$$

9. Care este temperatura minimă la care un automobil poate fi lăsat iarna afară, fără pericol de a îngheța lichidul de răcire, dacă se folosește un lichid antigel cu 50% etilenglicol în apă?

$$R = -30^\circ\text{C}.$$

10. La ce temperatură se va solidifica un aliaj de cupru cu 15% staniu, dar un aliaj de staniu cu 15% cupru?

$$R = 972,15^\circ\text{C}; 134,95^\circ\text{C}.$$

11. Care vor fi temperaturile la care încep să solidifice aliajele Fe-C de compoziție: 5% C, 10% C, 15% C? Să se precizeze cum este influențată scăderea temperaturii de solidificare a aliajului cu creșterea concentrației?

12. Ce concentrație molală, respectiv procentuală trebuie să aibă un aliaj Fe-Ni, pentru ca temperatura de solidificare a sa, să fie mai mică cu 150°C decât a fierului pur?

$$R = b = 1,46; \% \text{ Ni} = 7,8$$

Capitolul III

TERMODINAMICA SI KINETICA CHIMICA

III.1. Termodinamica

Termodinamica studiază fenomenele fizice și chimice însoțite de transformări calitative ale energiei, mai ales cele în care intervine căldura. Studiul acestor fenomene se poate face plecând de la câteva legi de bază, numite principiile termodinamicii.

Un sistem oarecare conține, pe lângă energie potențială și cinetică a corpului ca întreg, și o energie internă, U , care cuprinde energiile de translație, vibrație și rotație ale moleculelor și atomilor care alcătuiesc sistemul, energiile potențială și cinetică ale electronilor, energia nucleelor etc. Orice variație a energiei interne a sistemului este însoțită de o modificare a energiei în mediul exterior. Acest schimb de energie cu mediul are loc cel mai adesea pe două căi: prin schimb de căldură (Q) și de lucru mecanic (W). Acesta din urmă, la rândul său, apare în termodinamică cel mai frecvent ca lucru de volum.

Convenția adoptată în termodinamică este de a considera pozitivă energia primită de sistem și negativă - cea cedată. Expresia lucrului de volum elementar este :

$$dW = - p dV \quad (1)$$

După principiul I al termodinamicii, energia (căldură și lucru mecanic) primită de sistem servește la creșterea energiei sale interne :

$$dU = dQ + dW = dQ - p dV \quad (2)$$

La volum constant, variația energiei interne este egală cu căldura primită sau cedată de sistem :

$$\Delta U_V = Q_V \quad (3)$$

La presiune constantă însă intervine și lucrul de volum; spre a ține seama de lucrul de volum immagazinat în orice sistem se folosește entalpia, H :

$$H = U + pV \quad (4)$$

unde V este volumul propriu al sistemului și p - presiunea sub care se găsește. Efectul termic al unui proces fizic sau chimic desfășu-

rat la presiune constantă este egal cu variația de entalpie

$$\Delta H_p = Q_p \quad (5)$$

Intrucît procesele chimice se desfășoară de obicei la presiunea atmosferică (constantă), se folosește mai frecvent entalpia și variația ei, ΔH . Aceasta din urmă se numește efect caloric la presiune constantă sau căldură de transformare (de topire, de vaporizare, de dizolvare, de reacție etc.).

Energia internă și entalpia sînt funcții de stare, adică depind doar de starea actuală a sistemului și nu de modul cum a ajuns în această stare. Ca urmare, și variația lor într-un proces de trecere de la o stare 1 la alta 2 nu depinde decît de cele două stări (inițială și finală) și nu de drumul urmat în decursul transformării:

$$\Delta H_{12} = H_2 - H_1$$

Energia internă și entalpia sînt mărimi extensive, depind de cantitatea de substanță din sistem. De obicei ele se raportează însă la un mol. În tabelele termodinamice (anexa III.1), entalpiile substanțelor se dau ca entalpii standard de formare, H_{298}^0 . Prin convenție, acestea se iau ca zero pentru elementele libere, în condiții standard (1 atm., 298 K) și aflate în forma alotropică cea mai stabilă în aceste condiții. Pentru compuși, ele reprezintă entalpia reacției de formare a unui mol de substanță, plecînd de la elementele componente, condițiile fiind mereu cele standard. Pentru ioni hidrați (în soluție apoasă infinit diluată) se ia ca referință ionul H^+ , a cărui entalpie de formare se consideră egală cu zero.

Cînd procesul termodinamic studiat este o reacție chimică, starea finală este reprezentată de produși de reacție, iar cea inițială de reactanți. Cu ajutorul entalpiilor de formare, entalpia standard de reacție se calculează ușor :

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_i n_i H_{298,i}^0 - \sum_j n_j H_{298,j}^0 \quad (6)$$

unde indicii i se referă la produși și j la reactanți, iar n_i , n_j sînt coeficienții stoechiometrici respectivi din ecuația reacției chimice.

Schimbările de căldură ce însoțesc reacțiile chimice reprezintă obiectul de studiu al termochimiei. Măsurătorile termochimice se fac cu ajutorul calorimetrelor. Dintre acestea, cele mai folosite sînt calorimetrele adiabactice, vase izolate termic de mediul înconjurător, cum ar fi vase Dewar (cu pereți dubli, între care s-a evacuat aerul) sau vase izolate cu polistiren expandat etc. Izolarea nefiind perfectă, astfel de calorimetre sînt în realitate doar

semiadiabatică. Schimbul de căldură care totuși mai există cu mediul extern poate fi însă evaluat și, în măsurătorile de precizie, se fac corecțiile cuvenite.

Căldura degajată sau absorbită într-un proces provoacă modificarea temperaturii amestecului din vasul calorimetric. Din variația de temperatură și capacitatea calorică a calorimetrului cu amestec se poate calcula cantitatea de căldură eliberată sau absorbită. Variațiile de temperatură nu trebuie să fie prea mari, căci efectele calorice variază cu temperatura și trebuie raportate la o temperatură constantă. De aceea se mărește capacitatea calorică a calorimetrului prin introducerea de apă, limitând variația de temperatură la câteva grade. Sînt atunci necesare însă termometre de precizie; se folosesc ca urmare termometre speciale (Beckmann), gradate în sutimi de grade.

Schița unui calorimetru simplu este dată în fig. III.1. El este format din vasul de sticlă 1 (Dewar sau chiar un simplu pahar), izolat termic cît mai bine de mediu prin introducerea într-un vas

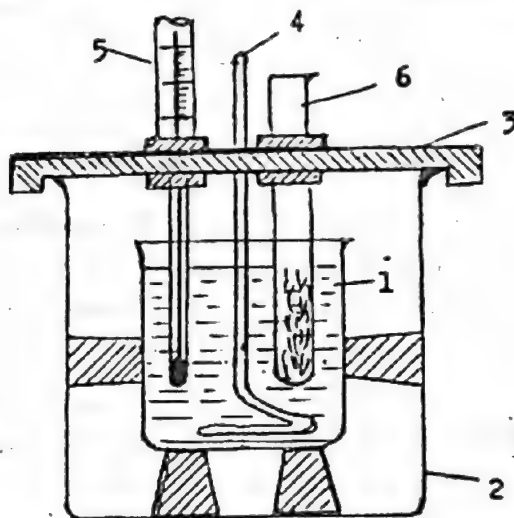


Fig.III.1. Calorimetru

mai mare (2), între ele găsindu-se aer, apă sau alt izolant termic. Calorimetrul este acoperit cu un capac (3), prevăzut cu orificii pentru agitator (4), termometru (5) și pentru eprubeta cu substanță (6).

Conform legii de bază a calorimetrului, cantitatea de căldură absorbită de calorimetru este egală cu cea degajată de sistemul de cercetat, cu care este în contact termic :

$$Q = \sum m_i c_i \Delta t \quad (7)$$

m_1 fiind masele de substanțe cu călduri specifice c_1 , care constituie calorimetrul cu soluția din el, iar T - diferența de temperatură măsurată în calorimetru.

Cea mai mare contribuție în sumă o are soluția sau apa din calorimetru, în timp ce suma capacităților calorice ale părților care alcătuiesc calorimetrul (pereții de sticlă, partea scufundată a termometrului, agitatorului etc.) este practic constantă pentru un aparat dat, fiind numită constanta calorimetrului, K :

$$K = \sum m_1 c_1 \quad (8)$$

Ea reprezintă cantitatea de căldură necesară pentru a încălzi calorimetrul cu un grad, Ca urmare, căldura absorbită de calorimetru cu soluția din el este :

$$Q = (mc + K) \Delta T \quad (9)$$

termenul mc referindu-se la apă (soluție) .

Constanta calorimetrului se poate evalua prin calcule sau (mai adesea) se determină experimental pornind de la un proces al cărui efect termic este exact calculat.

Cantitatea de căldură eliberată (sau absorbită) de un proces oarecare va fi evident egală cu valoarea Q calculată și de semn contrar. Din ea, prin raportare la numărul de moli de substanță, n , se determină entalpia molară de proces :

$$\Delta H = - Q/n \quad (10)$$

Lucrarea III.1.

DETERMINAREA ENTALPIEI DE DIZOLVARE A HIDROXIDULUI DE SODIU.

Scopul lucrării: Familiarizarea studenților cu metodică măsurătorilor calorimetrice, aplicate la determinări termocinice.

Principii teoretice

La amestecarea substanțelor cu formarea unor soluții, de regulă entalpiile nu sînt aditive, adică entalpia soluției rezultate va diferi de suma entalpiilor substanțelor care se amestecă. Această diferență, H_d reprezintă efectul caloric al amestecării (în condiții izobare) și se numește entalpie de amestecare sau de dizolvare integrală. Acest efect termic se datorează interacțiunilor dintre componenți, care au ca efect și o variație de volum ΔV în urma

amestecării. Numai dacă intensitatea interacțiunilor dintre moleculele de același tip ale fiecăruia dintre componente în parte și cea a interacțiunilor moleculelor diferite ale celor doi componente sînt egale, amestecarea nu este însoțită de variații de volum sau de entalpie și soluția obținută se numește soluție ideală. Sînt aproximativ ideale soluțiile obținute din substanțe foarte asemănătoare între ele.

De obicei entalpia de dizolvare se raportează la un mol de substanță dizolvată. Cînd entalpia de dizolvare este negativă, amestecarea se produce cu degajare de căldură și amestecul se încălzește, iar dacă entalpia de dizolvare are valori pozitive (proces endoterm), sistemul își micșorează temperatura.

Dacă se pune condiția ca adăugarea unui mol de component să se facă la o cantitate de soluție atît de mare încît compoziția să rămînă practic neschimbată, vorbim de căldura diferențială de dizolvare (în cazul solventului), respectiv căldura diferențială de diluare (pentru adăugarea unui mol de solvent). Pentru o pereche dată solvent-solvent, această căldură variază cu concentrația.

Pentru soluții foarte diluate (exces mare de dizolvent față de solvent), adăugarea unor noi cantități de solvent practic nu mai produce un efect termic, adică entalpia de diluare tinde spre zero și soluția devine ideală în raport cu solventul. În acest caz, căldura integrală de dizolvare se confundă cu cea diferențială de dizolvare. De aceea, determinările de călduri integrale de dizolvare se fac la diluții destul de mari pentru ca să putem neglija căldura de diluare.

În lucrare se va determina căldura integrală de dizolvare a hidroxidului de sodiu în apă, pentru dizolvarea unei cantități de 4 g NaOH în 200 cm³ (200 g) apă.

Aparatura

- calorimetru cu agitator;
- termometru cu precizie de $\pm 0,1^{\circ}$;
- cilindru gradat de 200 cm³;
- eprubetă cu dop;
- balanță cu precizia de $\pm 0,01$ g.

Substanțe

- hidroxid de sodiu
- apă distilată.

Succesiunea operațiilor

Se va lucra conform schemei III.1. Constanta calorimetrului se consideră cunoscută. Rezultatele măsurărilor și ale calculelor

se trec în tabelul III.1.

Tabelul III.1.

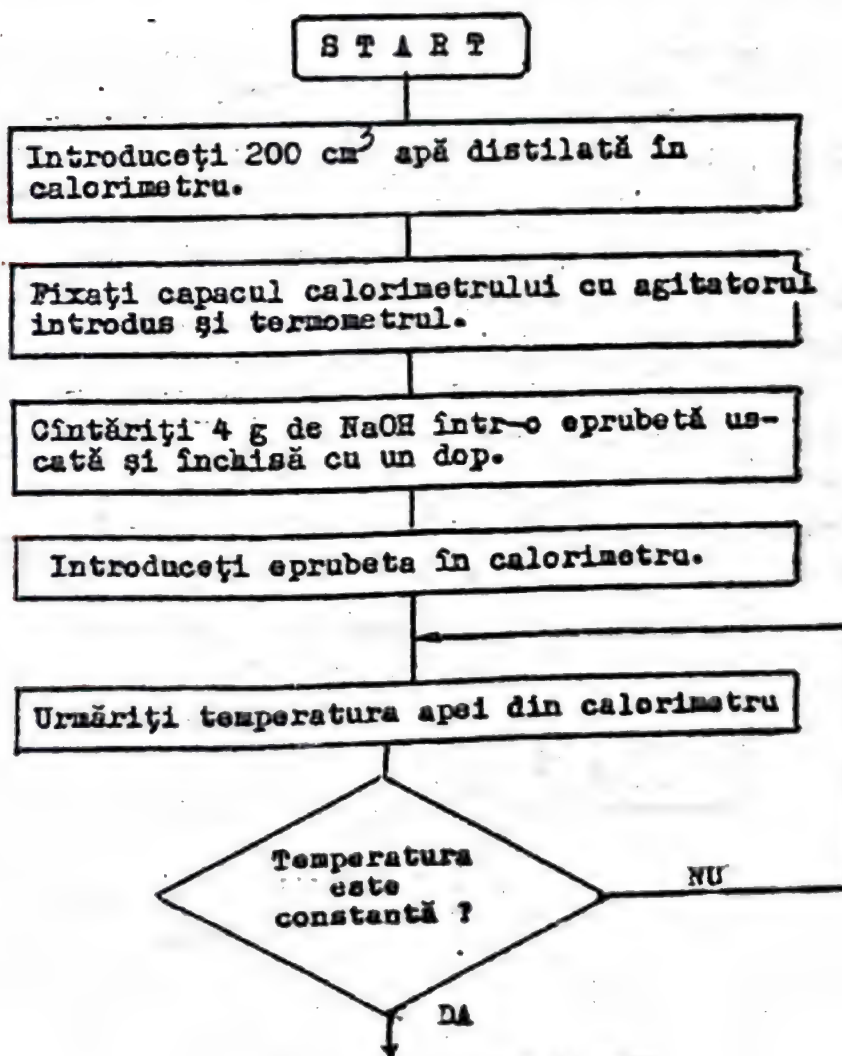
Temperatura		T(°C)	Masa soluției, (g)	Căldura primită de calorimetru, Q (kJ)	Căldura molară de dizolvare, H _d (kJ/mol)
inițială	finală				
T ₁ (°C)	T ₂ (°C)				

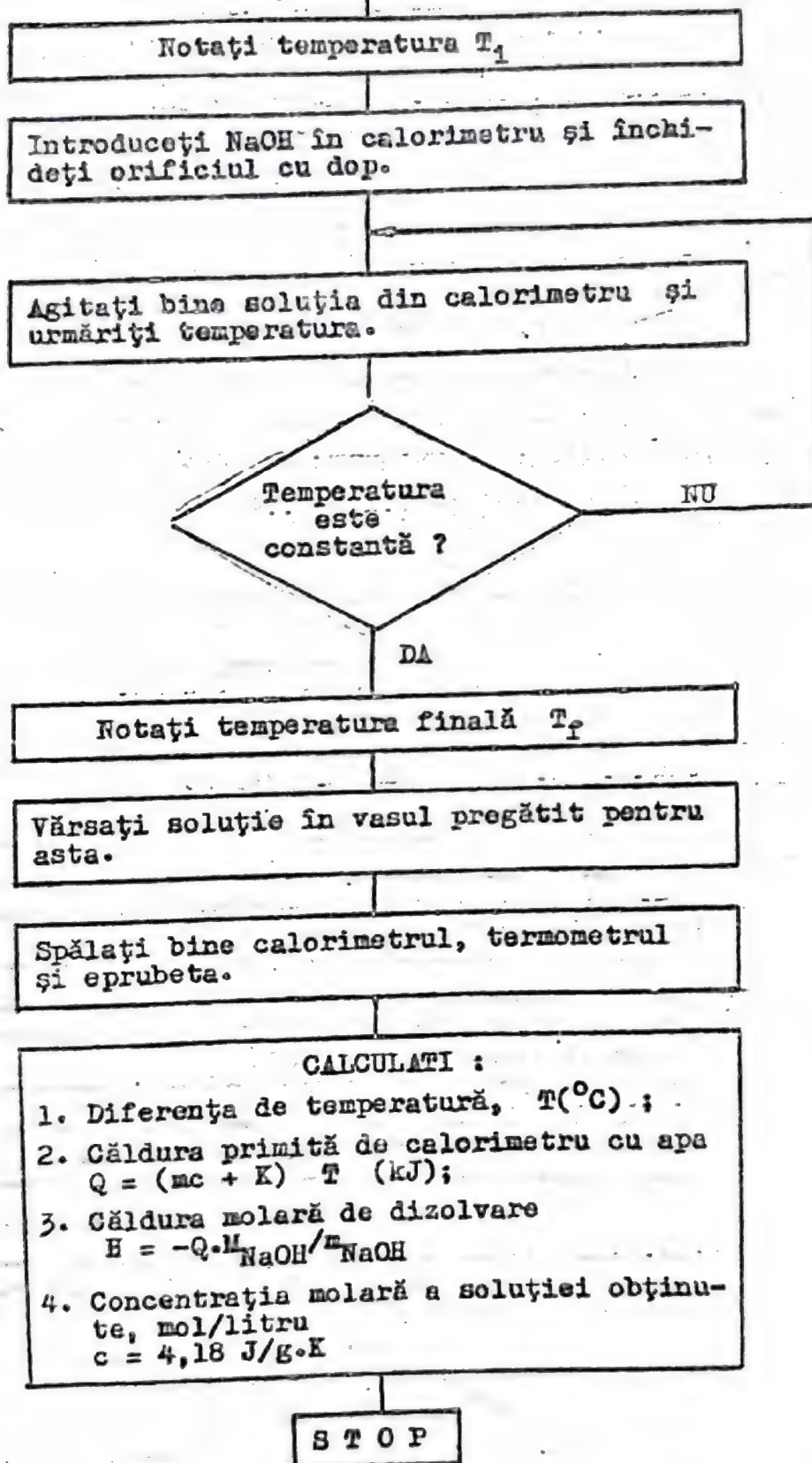
Constanta calorimetrului: K = J/K

Concentrația molară a soluției obținute: ml/litru.

Căldura specifică a soluției, c, se va considera egală cu cea a apei (4,18 kJ/kg). Se va calcula concentrația molară, presupunând că volumul soluției este același cu al apei folosite (200 cm³).

Schema III.1. Determinarea căldurii de dizolvare





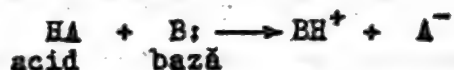
Lucrarea III.2.

DETERMINAREA ENTALPIEI DE NEUTRALIZARE

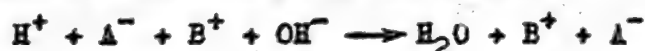
Scopul lucrării: Cunoașterea metodelor experimentale de determinare a unor călduri de reacție.

Principiile teoretice

Conform teoriei protolitice a acizilor și bazelor (Brönsted-Lowry), reacția de neutralizare este reacția de transfer a protonului de la un acid la o bază :



În cazul unor soluții apoase de acizi și baze tari, datorită ionizării complete, ecuația reacției va fi de tipul :



Indiferent de natura acidului și a bazei, reacția de neutralizare propriu-zisă constă în formarea apei din ionul hidroniu și ionul hidroxid, astfel că ne putem aștepta la o entalpie de reacție unică pentru neutralizarea soluțiilor acizilor tari cu soluții de baze tari. Acest fapt este confirmat experimental.

În cazul acizilor și bazelor slabe, a căror ionizare în soluție apoasă nu este totală, entalpiei de neutralizare i se adaugă alte efecte termice datorate unor procese secundare ca: modificarea gradului de ionizare, asociere, hidratare, astfel încât valoarea măsurată diferă de cea pentru soluțiile de acizi și baze tari.

În lucrarea de față se va determina entalpia de neutralizare pentru reacția dintre soluții 0,5 molare de acid clorhidric și hidroxid de sodiu, folosind un calorimetru de constantă cunoscută, K. Se presupun căldurile specifice ale tuturor soluțiilor care intervin ca fiind egale cu cea a apei; densitățile soluțiilor se consideră de asemenea egale cu 1 g/cm³.

Aparatura

- calorimetru cu agitator;
- pahar Berzelius de 250 ml;
- termometre cu precizia de $\pm 0,1^\circ$ (două);
- 2 cilindri gradați de 200 ml.

Substanțe

- soluție de hidroxid de sodiu 0,5 mol/l;
- soluție de acid clorhidric 0,5 mol/l;
- hîrtie indicator.

Succesiunea operațiilor

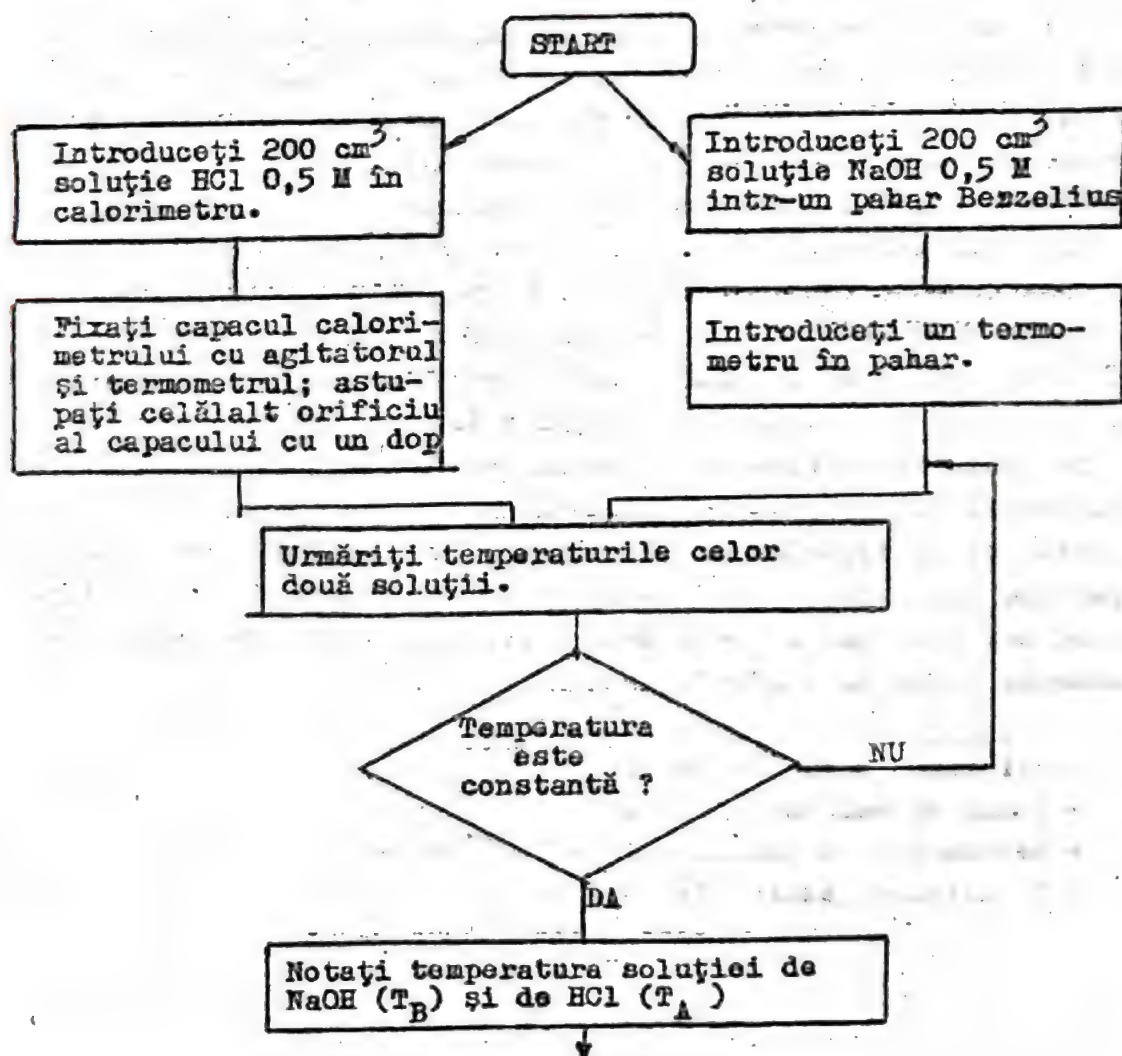
Se va lucra conform schemei III.2; rezultatele măsurătorilor și ale calculelor se trec în tabelul III.2.

Tabelul III.2

Temperatura soluției, °C			Căldura primită de calorimetru, Q (kJ)	Entalpia de neutralizare, H_n (kJ/mol)
NaOH T_B	HCl T_A	finale T_f		

Constanta calorimetrului, K = J/K

Schema III.2. Determinarea căldurii de neutralizare



Destupați orificiul din capacul calorimetrului și turnați cit mai iute soluția de NaOH; astupați orificiul din capac.

Agitați bine soluția, urmărind temperatura.

Temperatura este constantă ?

NU

DA

Notați temperatura soluției de NaOH (T_B) și de HCl (T_A).

Destupați orificiul din capacul calorimetrului și turnați cit mai iute soluția de NaOH; astupați orificiul din capac.

Agitați bine soluția, urmărind temperatura.

Temperatura este constantă ?

NU

DA

Notați temperatura finală, T_f .

Vărsați soluție din calorimetru și spălați calorimetrul, termometrul și vasele.

CALCULATI :-

1. Căldura primită de calorimetru cu soluția

$$Q = (200 \cdot c + K)(T_f - T_A) + 200 \cdot c (T_f - T_B)$$

2. Numărul de moli de NaOH (sau HCl)
 $n = 0,5 \cdot 200 / 1000$

3. Entalpia molară de neutralizare

$$H_n = -Q/n$$

$$c = 4,18 \text{ J/g} \cdot \text{K}$$

S T O P

Lucrarea III.3.

VERIFICAREA LEGII LUI HESS

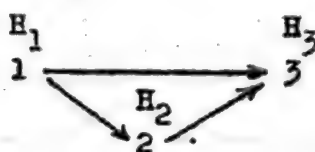
Scopul lucrării : Aprofundarea legilor termochimiei prin verificarea lor experimentală.

Principii teoretice

Legea lui Hess, formulată în 1840, se poate enunța astfel : căldura de reacție este aceeași indiferent dacă se ajunge direct la produșii finali sau dacă reacția decurge în etape .

Legea este de fapt o consecință directă a principiului I al termodinamicii, după care variația de entalpie (sau de energie internă) pentru un proces dat nu depinde de drumul urmat. Din punct de vedere istoric însă, legea lui Hess a precedat formularea principiului I.

De obicei, aplicarea legii lui Hess se schematizează grafic pentru diferite procese sub forma triunghiului sau a ciclului Hess. Pentru trei stări de exemplu, 1, 2 și 3, cu entalpiile H_1 , H_2 și H_3 respectiv și între care sînt posibile procesele de trecere din schema :



este valabilă relația :

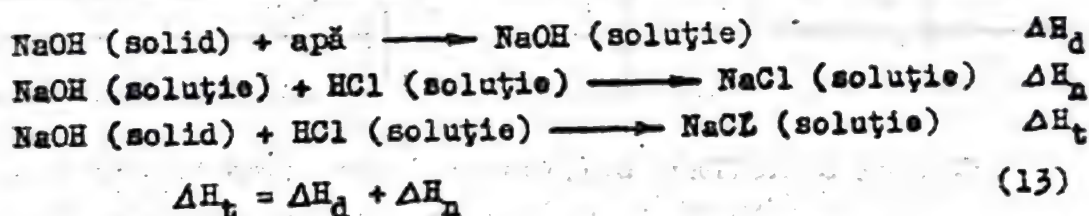
$$H_3 - H_1 = (H_3 - H_2) + (H_2 - H_1) \quad (11)$$

sau

$$\Delta H_{1,3} = H_{2,3} + \Delta H_{1,2} \quad (12)$$

Pe baza legii lui Hess, căldura unei reacții, a cărei determinare directă este imposibilă sau dificilă, se poate calcula dintr-un astfel de ciclu, cunoscând căldurile celorlalte procese din ciclu.

Folosind căldura de dizolvare a hidroxidului de sodiu și cea de neutralizare a soluției de hidroxid de sodiu cu o soluție de acid clorhidric, determinate experimental în lucrările precedente, se poate calcula dintr-un ciclu Hess căldura de neutralizare a hidroxidului de sodiu solid cu o soluție de acid clorhidric :



Pe de altă parte, se poate determina experimental direct entalpia reacției de neutralizare a hidroxidului de sodiu solid (4g) cu 400 cm³ soluție 0,25 M de acid clorhidric, din care să se calculeze ΔH_t , verificând astfel experimental legea lui Hess.

Aparatura

- calorimetru cu agitator;
- eprubetă cu dop;
- termometru cu precizia de $\pm 0,1^\circ$;
- 2 cilindri gradati de 200 cm³;
- balanță cu precizia de $\pm 0,01$ g

Substanțe

- hidroxid de sodiu solid;
- soluție de acid clorhidric 0,5 M;
- apă distilată;
- hîrtie indicator.

Succesiunea operațiilor

Se va lucra conform schemei III.1 dar în calorimetru se va introduce inițial 200 cm³ soluție de acid clorhidric 0,5 M și 200 cm³ apă distilată și se va agita bine amestecul. Se vor calcula:

1. Diferența de temperatură T ($^\circ\text{C}$);
2. Căldura primită de calorimetru cu soluție

$$Q = (mc + K) \Delta T \quad (14)$$



3. Entalpia moleculară de neutralizare a hidroxidului de sodiu solid :

$$\Delta H_t = -Q \cdot \frac{M_{\text{NaOH}}}{m_{\text{NaOH}}} \quad (15)$$

4. Suma $\Delta H_d + \Delta H_n$, folosind rezultatele lucrărilor precedente. Se va compara această sumă cu ΔH_t .

Rezultatele măsurătorilor și cele ale calculelor se trec în tabelul III.3.

Tabelul III.3

Temperatura solu- ției	inițiale, $T_i(^{\circ}\text{C})$	finale $T_f(^{\circ}\text{C})$	$\Delta T =$ $T_f - T_i$ ($^{\circ}\text{C}$)	Căldura pri- mită de ca- lorimetru, Q_t (kJ)	Entalpia de reacție, ΔH_t (kJ)	$\Delta H_d + \Delta H_n$ (kJ)

III.2.2. ECHILIBRUL CHIMIC

Starea de echilibru spre care tind reacțiile se caracterizează prin atingerea valorii minime a entalpiei libere G a sistemului, $G_{\min} = \text{constant}$ sau $G_2 - G_1 = \Delta G = 0$.

În cazul unei reacții :



echilibrul chimic se va realiza atunci când :

$$G_{\text{reactanți}}(1) = G_{\text{produsi}}(2) \quad (14.a)$$

$$G_2 - G_1 = \Delta G = 0 \quad (15.a)$$

$G_{\text{reactant}}(1)$ și $G_{\text{produsi}}(2)$ pot fi exprimate în funcție de potențialele chimice ale fiecărui component :

$$G_{\text{reactanți}} = a \mu_A + b \mu_B; \quad G_{\text{produsi}} = c \mu_C + d \mu_D$$

Atunci :

$$G_1 = G_2 \Rightarrow a \mu_A + b \mu_B = c \mu_C + d \mu_D \quad (16)$$

Potențialul chimic al unui component i poate fi exprimat :

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i \quad (17)$$

Înlocuind în relația III.16 potențialele chimice ale fiecărui component cu expresia lui și restringând termenii, obținem :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (18)$$

La echilibru, $\Delta G = 0$ și atunci :

$$-\frac{\Delta G^0}{RT} = \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (19)$$

Raportul $\Delta G^0/RT$, la $T = \text{constant}$, este constant și atunci și raportul din membrul doi de sub logaritm va fi constant și se notează cu K :

$$K_a = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (20)$$

Relația reprezintă legea acțiunii maselor. Constanta K_a se numește constantă termodinamică de echilibru, nu depinde de modificarea activității unuia sau altuia din componenți.

Dacă toți componenții din sistem se comportă ideal, astfel încît activitatea "a" tinde către concentrația "c" și factorul de activitate $f = 1$, astfel încît :

$$a = c \quad \text{sau} \quad a = x,$$

legea acțiunii maselor se poate scrie sub forma :

$$K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (21)$$

Din punct de vedere calitativ echilibrul este caracterizat prin principiul lui Le Chatelier enunțat astfel : Dacă asupra unui sistem aflat în echilibru termodinamic, se exercită din exterior o acțiune, care duce la modificarea unui parametru intensiv (o constrîngere), atunci în sistem se vor petrece acele fenomene care diminuează constrîngerea.

Lucrarea III. 4.

DEPLASAREA ECHILIBRULUI CHIMIC

Scopul lucrării. La baza multor procese industriale stau reacțiile reversibile de echilibru. Cunoșcînd compoziția unui sistem la echilibru se poate afla rînda-

mentul de transformare a materiei prime în produs, sau se pot modifica în așa fel parametrii de reacție încât echilibrul să poată fi deplasat în sensul dorit.

Principii teoretice

Echilibrul unui sistem chimic este o stare care se menține constantă atâta timp cât nu se modifică condițiile (de temperatură, concentrație, presiune), în care s-a stabilit.

La modificarea unui parametru (concentrație, temperatură, presiune), în sistem are loc o variație a compoziției sistemului, care se resimte prin deplasarea echilibrului.

Astfel, se modifică concentrația unuia din reactanți sau produși de reacție în sistemul de reacție la echilibru, concentrația celorlalți componenți se va modifica în sensul în care sistemul tinde să restabilească un nou echilibru, astfel încât, constanta de echilibru să rămână neschimbată.

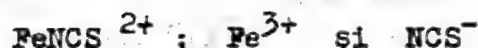
Experimental se va urmări deplasarea echilibrului într-un sistem omogen, ca de exemplu reacția :



Constanta de echilibru a reacției se scrie :

$$K_C = \frac{[\text{FeNCS}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{NCS}^-]} \quad (22)$$

În calculul constantei de echilibru se folosesc concentrațiile de echilibru a fieărui ion :



Ionul FeNCS^{2+} are culoarea roșie pe când ceilalți doi ioni Fe^{3+} și NCS^- sînt incolori, ceea ce ne permite să putem determina concentrația ionului FeNCS^{2+} printr-o metodă calorimetrică.

Conform legii lui Bouguer-Lambert și A. Beer, intensitatea culorii soluției depinde de concentrația C și de grosimea h a stratului de soluție studiată, după relația :

$$\frac{C_{et}}{C_x} = \frac{h_{et}}{h_x} \quad (23)$$

unde: C_{et} - reprezintă concentrația în ioni de FeNCS^{2+} a soluției etalon utilizată (a cărei concentrație se cunoaște);

C_x - concentrația în ioni de FeNCS^{2+} a soluției de studiat;

h_{et} și h_x - înălțimile soluțiilor din proba etalon, respectiv a soluției de cercetat.

Proba de etalon este astfel preparată încât toți ionii reactanți NCS^- incolori să fie trecuți sub formă de ioni $FeNCS^{2+}$ colorați. În proba etalon $[NCS^-] = [FeNCS^{2+}]$. Pentru aceasta în soluția cu ioni NCS^- de concentrație cunoscută se adaugă un exces de ioni Fe^{3+} pentru toți ionii de NCS^- să treacă, sub formă de $FeNCS^{2+}$.

Aparatură și reactivi

- Aparat din fig. III.2;
- 4 biurete de 25 cm^3 ;
- Balanță analitică;
- Trompă de vid;
- Pahar Berzelius de 50 cm^3 ;
- Soluție de $Fe(NO_3)_3$, 0,20 M;
- Soluție NH_4NCS , 0,002 M

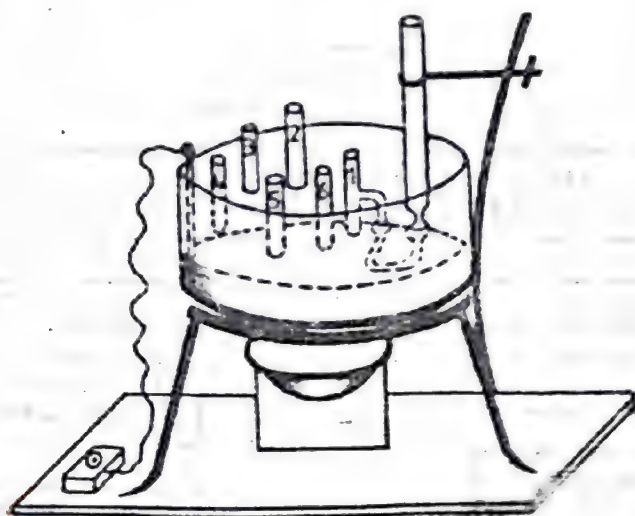


Fig.III.2 .

Succesiunea operațiilor

Pregătirea soluțiilor de concentrații diferite se face conform schemei III.1.3.

Determinările experimentale se efectuează urmărind schema III.1.4 și rezultatele se trec în tabelul III.

Tabelul III.

Epru- beta nr. n=1,2.. ... 6	"h" x(2,3..6) coloana de soluție (x) din eprube- tele: 2,3,.6	"h" et coloana de soluție eta- lon, cu in- tensitatea culorii e- gală cu cele din : h _{x2} ... h _{x6}	Conc. inițială, m/l				x _C
			C _{Fe³⁺}	C _{NCS⁻}	C _{Fe³⁺}	C _{NCS⁻}	
1: 2: 3: : : :							

Schema III.3. Prepararea soluțiilor

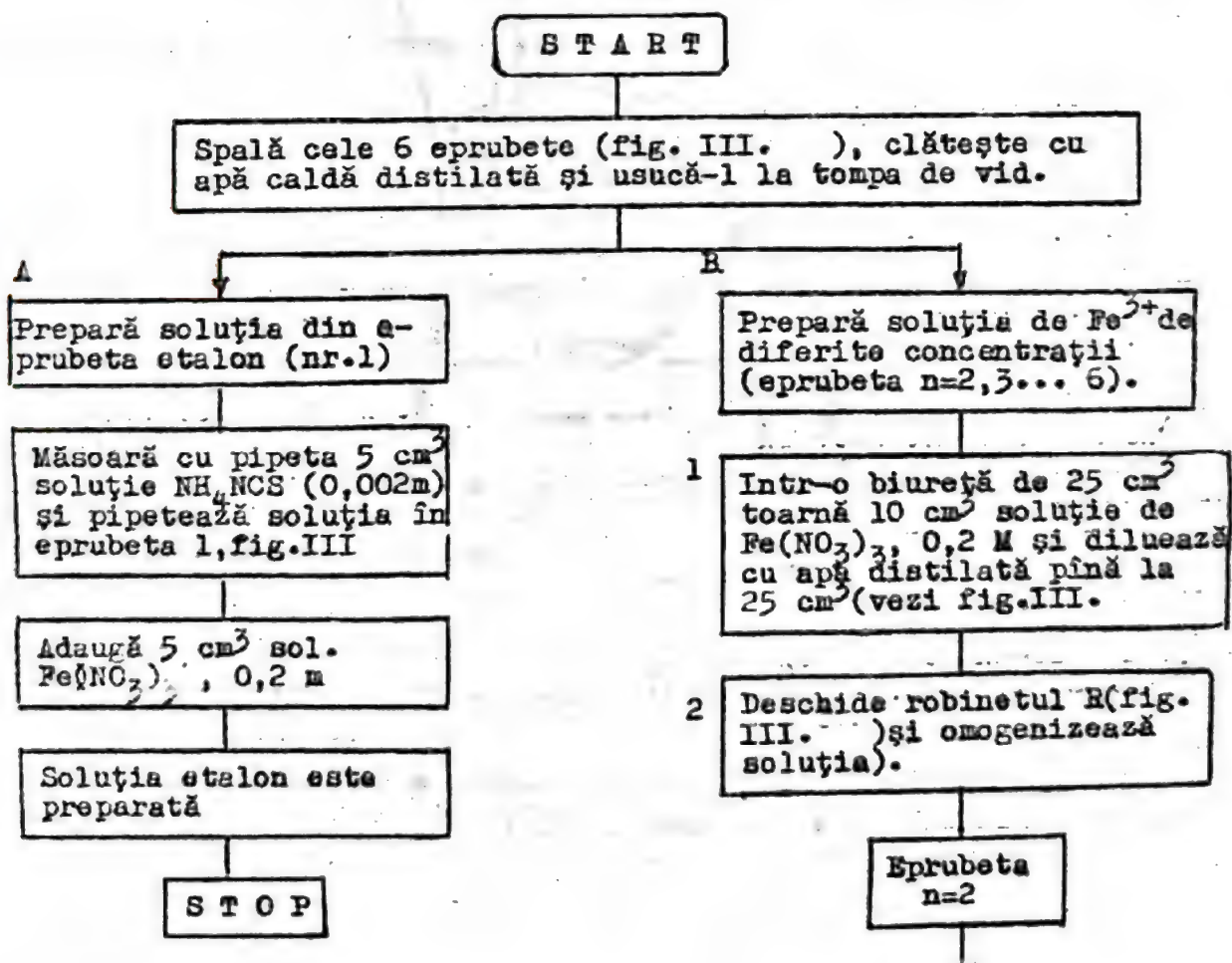
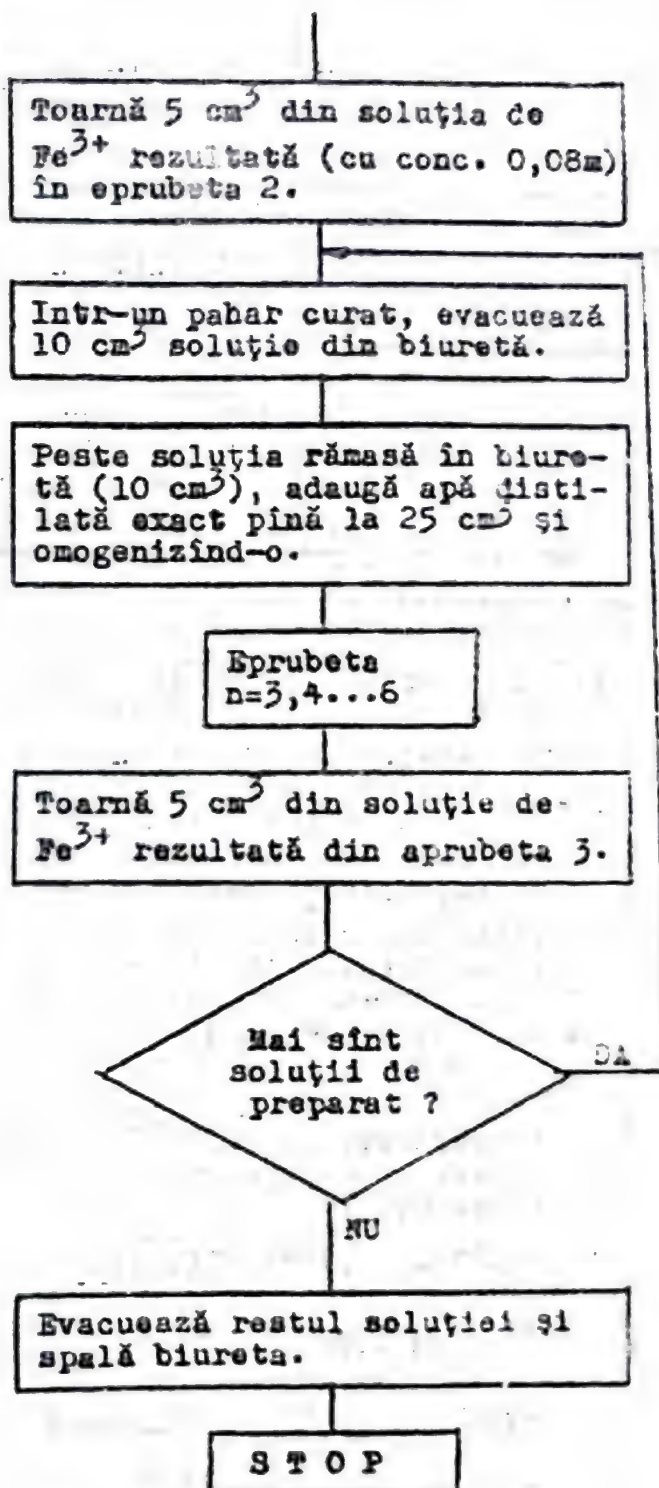


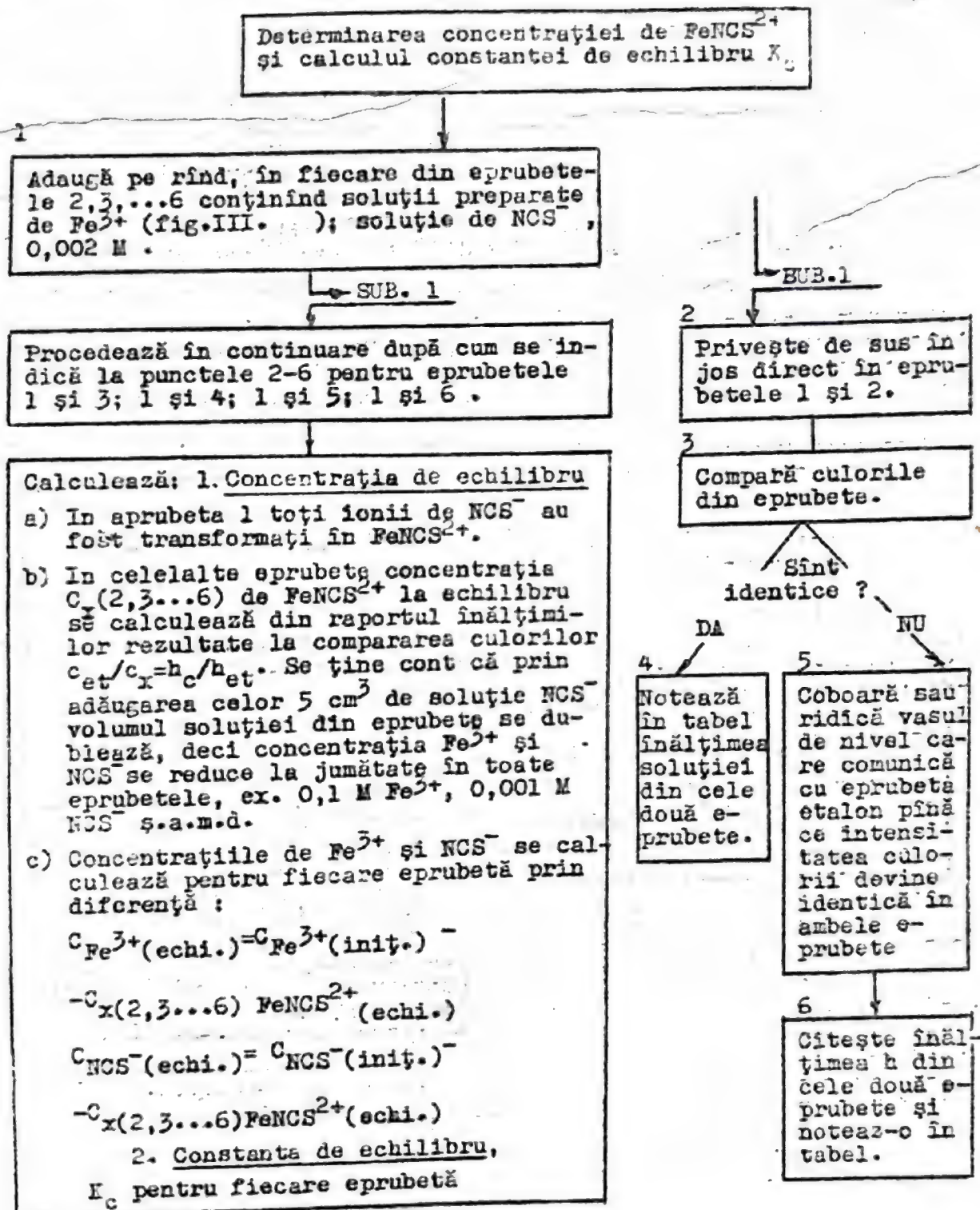


Fig.III. 3.

Concentrațiile soluțiilor din eprubetele 2,3... 6 sînt $0,08 \text{ m Fe}^{3+}$; $0,032 \text{ m Fe}^{3+}$; $0,00128 \text{ m Fe}^{3+}$; $0,000512 \text{ m Fe}^{3+}$ și respectiv $0,000204 \text{ m Fe}^{3+}$



Schema III. 4



Se ține seama că $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ și NH_4NCS sînt complet disociați, deci concentrația inițială de Fe^{3+} și NCS^- pentru fiecare eprubetă se deduce din concentrația soluției din eprubeta luată în comparație cu etalonul.

III.3. CINETICA CHIMICA

Cinetica chimică studiază procesele chimice din punct de vedere a evoluției lor în timp. Aceasta poate fi privită sub două aspecte: unul global cu caracter empiric, care urmărește stabilirea ecuației, viteza de reacție din date experimentale și altul teoretic, care are drept scop stabilirea procesului elementar, a molecularității lui, în vederea elucidării mecanismului reacției globale.

Cinetica are în vedere numai reacțiile posibil termodinamic cu conversie avansată. Din punct de vedere industrial interesează reacțiile ce se produc cu viteză mare, astfel încît, conversia de echilibru să se realizeze într-un timp cît mai scurt.

Viteza de reacție

În cursul desfășurării reacțiilor chimice, mărimea care variază este cantitatea de substanță. Cantitatea reactanților scade iar cea a produsilor de reacție crește. Unitatea cantității de substanță fiind molul, viteza reacțiilor se poate defini astfel :

Viteza de reacție (V) = numărul de moli (Δn) transformați în unitatea de timp .

$$v = -\frac{\Delta n_r}{\Delta t} ; \quad v = \frac{\Delta n_p}{\Delta t} \quad \text{(III.3.1)}$$

unde n_r este numărul de moli de reactanți care scade în cursul reacției, de aceea viteza de reacție este exprimată cu semnul minus, iar n_p este numărul de moli de produși de reacție care crește în timpul reacției.

Ținînd seama de aceasta, viteza de reacție se poate defini și astfel :

Viteza de
reacție

- scăderea numărului de moli de reactanți în unitatea de timp ;
- creșterea numărului de moli de produși de reacție în unitatea de timp .

Astfel definită, viteza de reacție va depinde de mărimea sistemului. Pentru a elimina mărimea sistemului din definiția vitezei de reacție în reacțiile la care reactanții sînt substanțe solide, viteza se raportează la unitatea de masă prin împărțirea cu masa sistemului, în procesele electrochimice, viteza de reacție se raportează la suprafață; iar la reacțiile în sisteme omogene (soluții sau fază gazoasă) se raportează la unitatea de volum, prin împărțire cu volumul sistemului:

$$\frac{v}{m} = \frac{dn_p}{mdt} \quad (III.3.2)$$

$$\frac{v}{s} = \frac{dn_p}{sdt} \quad (III.3.3)$$

$$\frac{v}{V} = - \frac{dn_r}{Vdt} \quad (III.3.4)$$

Dar $n/V = C$ (concentrația molară). Atunci în soluții, viteza de reacție se definește ca: scăderea concentrației reactanților în unitatea de timp sau, creșterea concentrației produsilor de reacție în unitatea de timp :

$$v = \frac{dC_p}{dt} ; \quad v = - \frac{dC_r}{dt} \quad (III.3.5)$$

Considerînd reacția de sinteză a amoniacului :



viteza de reacție va fi :

$$v_{N_2} = - \frac{dC_{N_2}}{dt} ; \quad v_{H_2} = - \frac{dC_{H_2}}{dt} ; \quad v_{NH_3} = \frac{dC_{NH_3}}{dt} \quad (III.3.7)$$

Concentrațiile reacțiilor scad în timp, derivatele acestora în raport cu timpul sînt negative, iar semnul minus din față face ca viteza de reacție să fie totdeauna pozitivă.

Ținînd seama de legea proporțiilor definite, în reacția considerată, trei molecule de hidrogen reacționează cu o singură moleculă de azot pentru a forma două molecule de amoniac, ceea ce face ca în același interval de timp concentrația hidrogenului să scadă de trei ori mai repede decît cea a azotului, în același timp concentrația lui NH_3 crește de două ori.

Rezultă că între viteza de reacție V și coeficienții stoechi-

ometrice ai componentelor reacției există un raport de proporționalitate :

$$\frac{v_{N_2}}{v_{H_2}} = \frac{v_{H_2}}{v_{NH_3}} = - \frac{v_{NH_3}}{v_{N_2}} ; \quad \frac{v_{N_2}}{1} = \frac{v_{H_2}}{3} = - \frac{v_{NH_3}}{2} \quad (III.3.8)$$

de unde rezultă și moduri diferite de exprimare a vitezei de reacție v_1 , care depinde de componenta cu ajutorul căreia se exprimă :

$$v_{N_2} = \frac{v_{H_2}}{3} \cdot v_{H_2} = \frac{v_{H_2}}{3} \quad (III.3.9)$$

$$v_{H_2} = \frac{v_{H_2}}{v_{N_2}} \cdot v_{N_2} = 3v_{N_2} \quad (III.3.10)$$

$$v_{NH_3} = - \frac{v_{NH_3}}{v_{N_2}} \cdot v_{N_2} = - 2 v_{N_2} \quad (III.3.11)$$

$$v_{NH_3} = - \frac{v_{H_2}}{v_{NH_3}} \cdot v_{H_2} = - 3/2 \cdot v_{H_2} \quad (III.3.12)$$

Ținând seama, așa cum s-a arătat, de legea proporțiilor definite :

$$- \frac{dc_{N_2}}{v_{N_2}} = - \frac{dc_{H_2}}{v_{H_2}} = \frac{dc_{NH_3}}{v_{NH_3}} = - \frac{dc_{N_2}}{1} = - \frac{dc_{H_2}}{3} = \frac{dc_{NH_3}}{2} = \frac{dx}{dt} \quad (III.3.13)$$

unde x este gradul de avansare al reacției. Se poate exprima astfel viteza de reacție pro mol, aceasta având aceeași valoare, independent de natura componentului la care se raportează :

$$v = \frac{dx}{dt} = - \frac{1}{v_{H_2}} \cdot \frac{dc_{N_2}}{dt} = - \frac{1}{v_{H_2}} \cdot \frac{dc_{H_2}}{dt} = + \frac{1}{v_{NH_3}} \cdot \frac{dc_{NH_3}}{dt} \quad (III.3.14)$$

Pentru o reacție oarecare :



viteza de reacție va fi :

$$v = - \frac{dc_A}{a dt} = - \frac{dc_B}{b dt} = \frac{dc_C}{c dt} = \frac{dc_D}{d dt} \quad (III.3.16)$$

în care, C_A, C_B, C_C, C_D reprezintă concentrațiile molare ale reactanților respectiv produșilor de reacție.

Într-un timp viteza reacțiilor se păstrează constantă în timp, fiind influențată de o serie de factori cum ar fi :

- concentrația reactanților;
- temperatura ;
- presiunea;
- catalizator;
- solvent.

Lucrarea III.5.

DEPENDENȚA VITEZEI DE REACȚIE DE CONCENTRAȚIE

Scopul lucrării. Familiarizarea studenților cu importanța practică privind cunoașterea vitezei reacțiilor chimice, de a le acela pe unele și încetini pe altele, după necesitățile industriei și punerea în evidență a influenței concentrației asupra vitezei de reacție.

Principii teoretice

Experiența arată că, atunci când în cursul reacției chimice se menține constantă temperatura și ceilalți factori care influențează viteza de reacție și se modifică doar concentrațiile reactanților, viteza reacției este cu atât mai mare, cu cât este mai mare concentrația acestora.

Dependența vitezei de reacție de concentrațiile substanțelor din sistem a fost stabilită empiric și se exprimă prin legea vitezei sau legea cinetică a acțiunii maselor.

Pentru a reacție generală :



$$V_A = - \frac{dC_A}{dt} = k C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} \dots$$

Puterile $n_A, n_B \dots$ la care figurează concentrațiile din legea vitezei, care rareori coincid cu coeficienții stoechiometrici, se numesc ordine parțiale de reacție, în raport cu componentul respectiv.

Suma lor :

$$n = n_A + n_B + \dots$$

se numește ordin global de reacție.

Ordinile de reacție sînt determinate empiric.

Constanta de proporționalitate k se numește constantă de viteză sau viteză specifică și reprezintă viteza de reacție în cazul concentrațiilor egale cu unitatea. Constanta de viteză este independentă

- 94 -

de concentrație dar este influențată de toți ceilalți factori de care depinde viteza de reacție (temperatură, presiune, catalizator mediu). Fiind independentă de concentrație, constanta de viteză este o caracteristică a reacției, permițând astfel compararea vitezei diferitelor reacții ce se desfășoară în aceleași condiții.

Viteza de reacție se poate determina urmărind (prin metode fizice sau chimice) variația concentrației reactanților în cursul reacției. Pentru o anumită concentrație "C" a unui reactant, viteza de reacție se poate determina grafic prin tangenta la curba $C = f(\text{timp})$, în punctul corespunzător concentrației respective; fig. III.4.15

$$\operatorname{tg} \alpha = - \frac{dC}{dt}$$

În cursul desfășurării reacției pe măsură ce scade concentrația reactanților, scade și viteza de reacție.

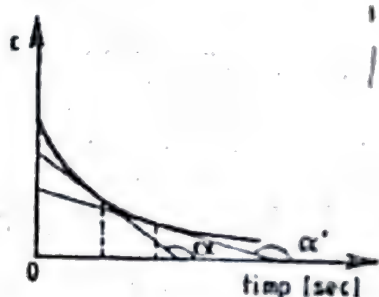


Fig. III.4.

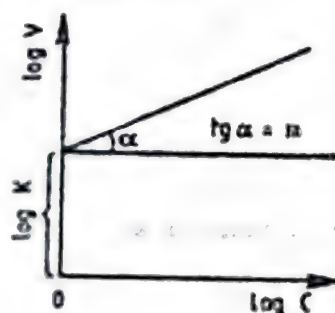


Fig. III.5.

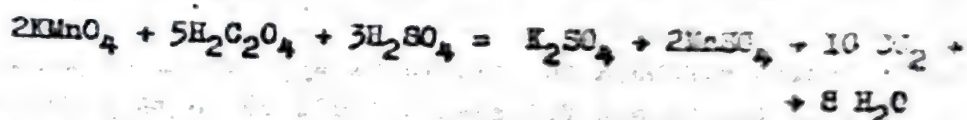
Prin logaritmarea ecuației vitezei de reacție :

$$\log v = \log k + n \log C$$

se poate determina grafic ordinul de reacție "n", reprezentând $\log v = f(\log C)$, fig. III.5. Panta dreptei va fi chiar ordinul de reacție, iar din ordonată la origine ($\log k$) se calculează constanta de viteză k.

Molecularitatea unei reacții reprezintă numărul de particule reactante care se ciocnesc simultan și formează produși de reacție.

Măsurătorile experimentale constau în aflarea vitezei de reacție redox :



pornind de la concentrații diferite ale permanganatului de potasiu. Desfășurarea reacției este urmărită prin scăderea concentrației permanganatului de potasiu, scădere pusă în evidență prin gradul de

decolorare a amestecului de reacție, ca urmare a reducerii ionului MnO_4^- (violet) la Mn^{2+} (slab roz). Se urmărește continuu decolorarea amestecului de reacție în același timp comparând culoarea cu a unor soluții etalon de $KMnO_4$ (cu concentrații de $KMnO_4$ cunoscute), și se notează timpul la care culoarea amestecului de reacție devine prind egală cu a etaloanelor. Se reprezintă grafic $C = f(\text{timp})$ și se determină viteza de reacție la diferite concentrații, fig.III.6.

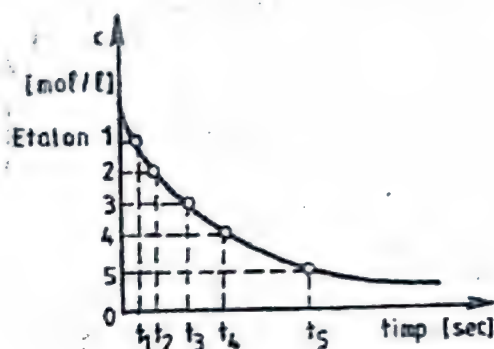


Fig.III.6.

Aparatură și reactivi

- Aparat pentru studiul vitezei de reacție în sisteme omogene, fig.III.7. . . .

- Pipete de 10 ml. pentru soluții etalon;
- Pipetă de 5 ml pentru soluție de $H_2C_2O_4$;
- Pipetă de 2 ml pentru $KMnO_4$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$;
- Pipetă de 1 ml pentru H_2SO_4 ;
- Sticlă picurătoare pentru $K_2Cr_2O_7$;
- Cronometru;
- Termometru pînă la $100^\circ C$;
- Soluție de H_2SO_4 , 20%;
- Soluție de $H_2C_2O_4$, $4 \cdot 10^{-2} \text{ m}$;
- Soluție de $K_2Cr_2O_7$, 10 %;
- Apă distilată.

Descrierea aparatului. 1-recipiente metalice cu apă, avînd rol de termostate, pe fundul cărora sînt practicate orificii în care sînt sudate etanș tuburi metalice, în care vor fi introduse eprubetele (4) cu soluțiile etalon și cea cu amestec de reacție. Distanța dintre eprubetă de reacție și eprubetele cu soluții etalon trebuie să fie în așa fel aleasă încît să poată fi cuprinsă în același timp în cîmpul vizual al observatorului; 3-recipient cu apă -

- avind rol de încălzitor; 5-termostat; 6-încălzitor; 7-oglină pentru a lumina aprubetele de jos și a permite observarea schimbării culorii. Cele două recipiente se pot roti în jurul axului cu ajutorul manivelei 8, care efectuează mișcarea de ridicare a recipientului din vasul încălzitor rotația lui la locul de observare (deasupra aglinzii) și coborîrea celui alt recipient în vasul încălzitor pentru a prelua temperatura dorită. Omogenizarea temperaturii se face cu separatorul 2.

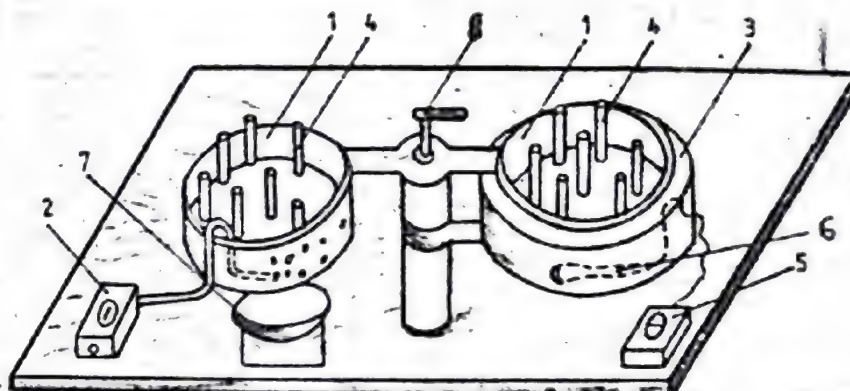


Fig. III.7. Aparat pentru studiul vitezei de reacție în sisteme omogene.

Succesiunea operațiilor.

Soluțiile etalon se prepară conform schemei III.2.1.

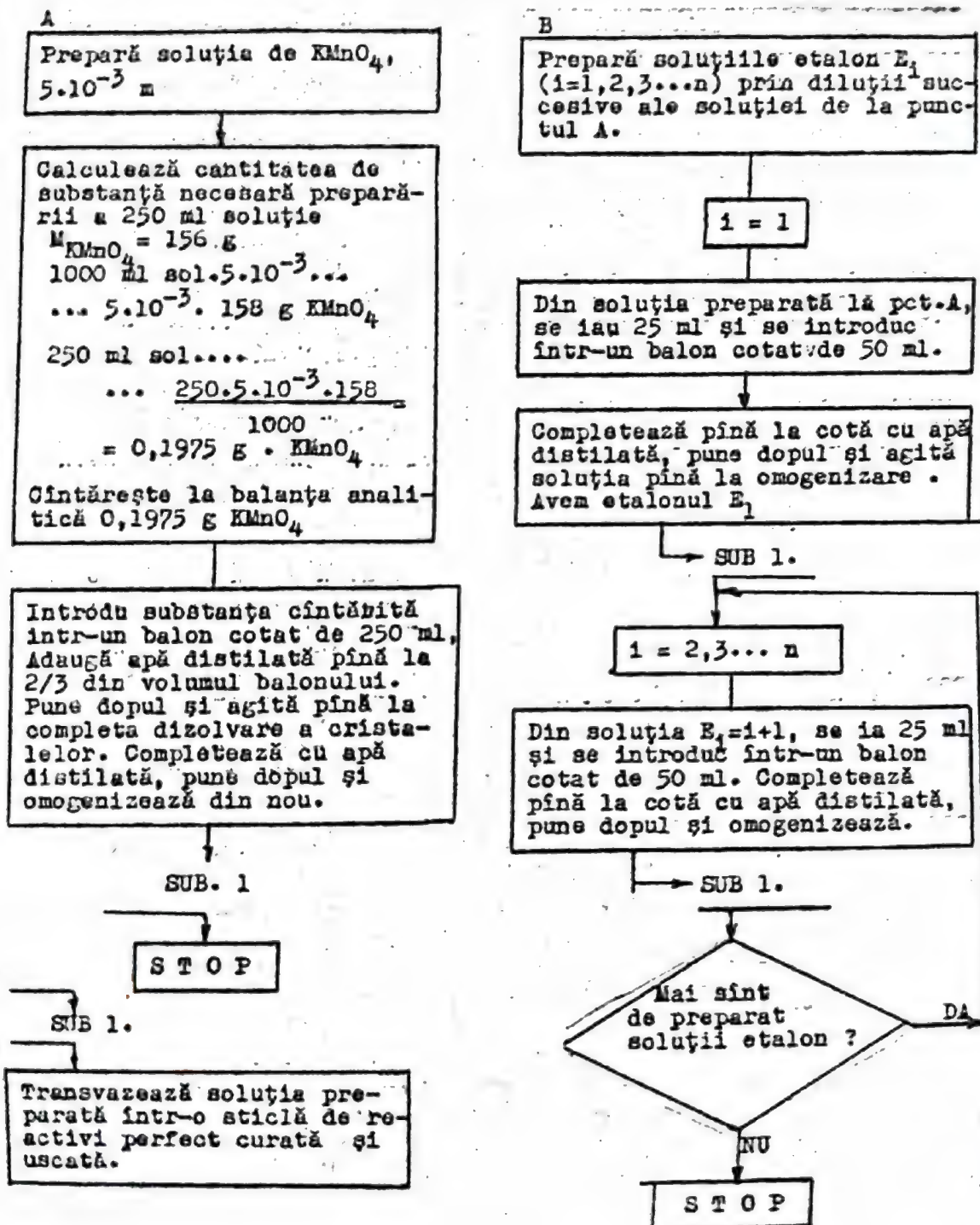
Concentrațiile etaloanelor se trec în tabelul III.2.1.

Tabelul III.2.1.

Soluții etalon		Timpul în care culoarea amestecului de reacție devine cu a etalonului s .	Viteza reacției la : t_1, t_2 mol/l.s
Nr.eprubetei	Concentrația		
1		t_1	v_1
2		t_2	v_2
⋮			
⋮			

Determinările experimentale se efectuează conform schemei III.2.2. și rezultatele se trec în tabelul III.2.1.

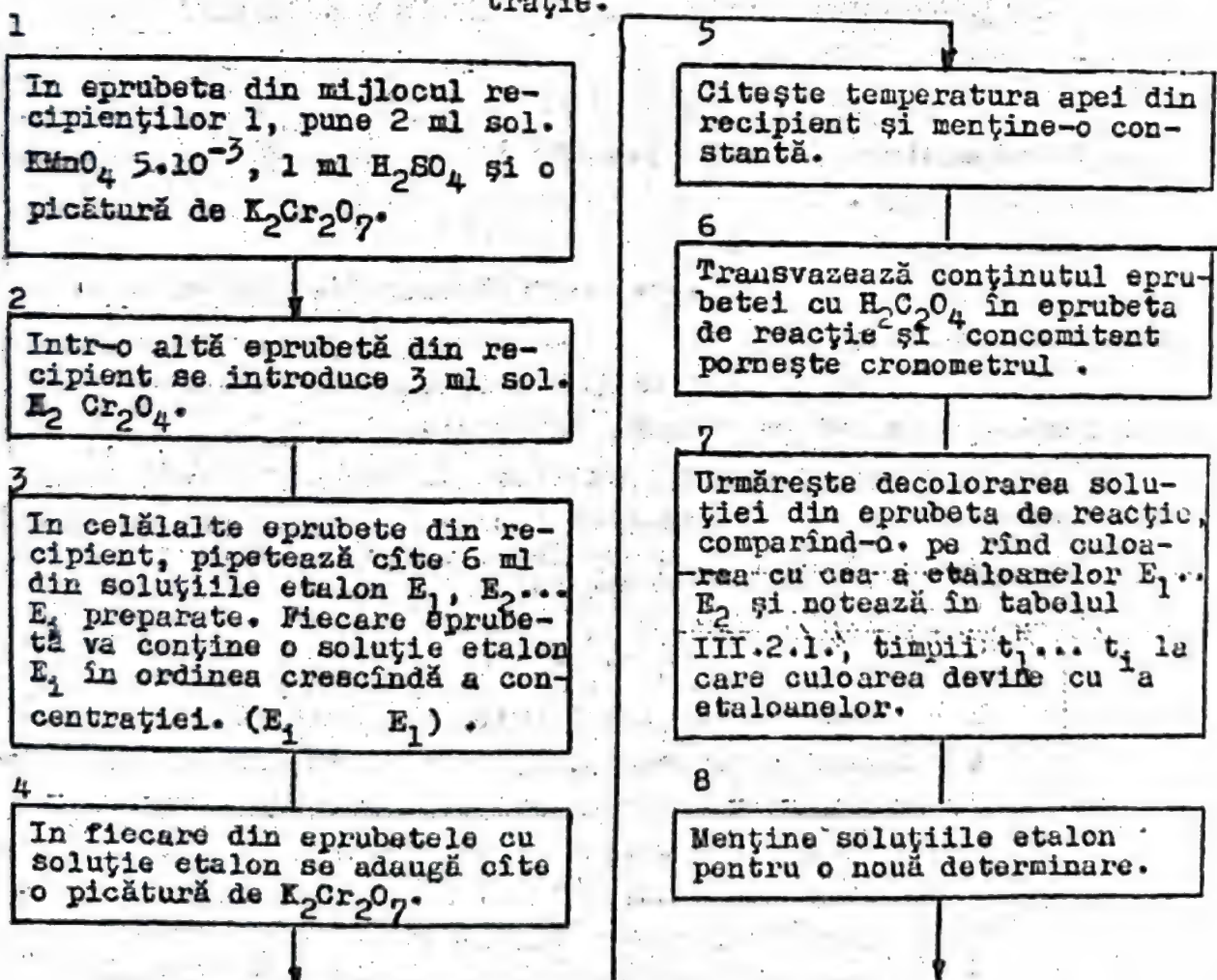
Schema III.2.1.
PREPARAREA SOLUTIILOR DE $KMnO_4$



Calculează concentrația E_1 a soluțiilor etalon :

1000 ml sol. $KMnO_4$, $5 \cdot 10^{-3} m$..
 $\dots 5 \cdot 10^{-3}$ moli $KMnO_4$;
 50 ml sol. E_1 (25 ml sol.
 $5 \cdot 10^{-3} m + 25$ ml apă.. $125 \cdot 10^{-6}$
 moli $KMnO_4$ 1000 ml sol. $E_1 \dots$
 $2,5 \cdot 10^{-3}$ moli $KMnO_4$
 Deci: $E_1 = 2,5 \cdot 10^{-3} m$;
 $E_2 = 1,25 \cdot 10^{-3} m$;
 $E_i = 1/2 E_1 - 1$

Schema III.2.2. Dependența vitezei de reacție de concentrație.



9

Evacuează conținutul eprubetei de reacție, spal-o cu apă și usuc-o.

10

Repetă de trei ori operațiile de la punctul 1,2,6,7,8 și calculează mediana timpilor obținuți.

Interpretează rezultatele, trasează pe hîrtie milimetrică graficul $C=f(\text{timp})$ ca în fig. III.2.1.

Calculează din grafic viteza (v) a reacției pentru concentrațiile $E_1 \dots E_n$.

Trasează graficul: $\log V = f(\log C)$ ca în fig. III.2.2.

Calculează grafic ordinul de reacție.

STOP

Lucrarea III.6.

DEPENDENTA VITEZEI DE REACȚIE DE TEMPERATURA

Scopul lucrării : de a forma deprinderea prin care modificînd temperatura în unele procese industriale să realizăm viteze optime de reacție.

Principii teoretice

Experimenta arată că, aproape fără excepție, temperatura mărește viteza de reacție.

Svante Arrhenius, a stabilit o relație cantitativă a influenței temperaturii asupra vitezei de reacție.

Deoarece, toți factorii, (cu excepția concentrației, care influențează viteza de reacție sînt incluși în constanta de viteză k , influența temperaturii se va manifesta asupra acestei constante, după relația stabilită de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

în care: k - constanta de viteză (viteza specifică);

A - factor preexponențial, care arată numărul total de ciocniri între două molecule reactante. Reprezintă constanta de viteză care ar rezulta dacă toate ciocnirile între molecule ar fi eficace, adică dacă energia de activare (E) ar fi nulă;

R - constanta gazelor;

T - temperatura, K.

Energia de activare se exprimă în aceleași unități ca și RT și este o măsură a obstacolelor care stau în calea reacției în ruperea legăturilor chimice din reactanți pentru a forma noi legături în produșii de reacție.

Numai acele molecule care posedă energie de activare (E) sînt capabile să reacționeze. Cu cît energia de activare este mai mică cu atît viteza reacției va fi mai mare, întrucît numărul de molecule activate va fi mai mare. Ridicarea temperaturii implică creșterea numărului de ciocniri dintre molecule precum și a numărului de molecule activate, ce duc la mărirea vitezei de activare.

Ecuația lui Arrhenius permite calculul constantei de viteză k la o temperatură oarecare, dacă se cunoaște k la o altă temperatură.

Relația lui Arrhenius scrisă logaritmic :

$$\log k = \log A - \frac{E}{2,303 RT}$$

Ordonata la origine a dreptei $\log k = f(1/T)$ este $\log A$, iar din panta dreptei rezultă energia de activare :

$$\operatorname{tg} \alpha = - \frac{E}{2,303 RT}$$

Reprezentînd $\log k = f(1/T)$, se poate determina prin această metodă grafică factorul preexponențial (A) și energia de activare (E) a unei reacții, fig. III.8.

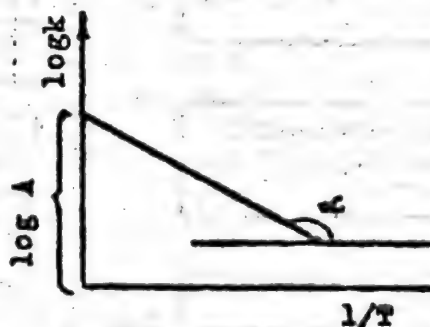


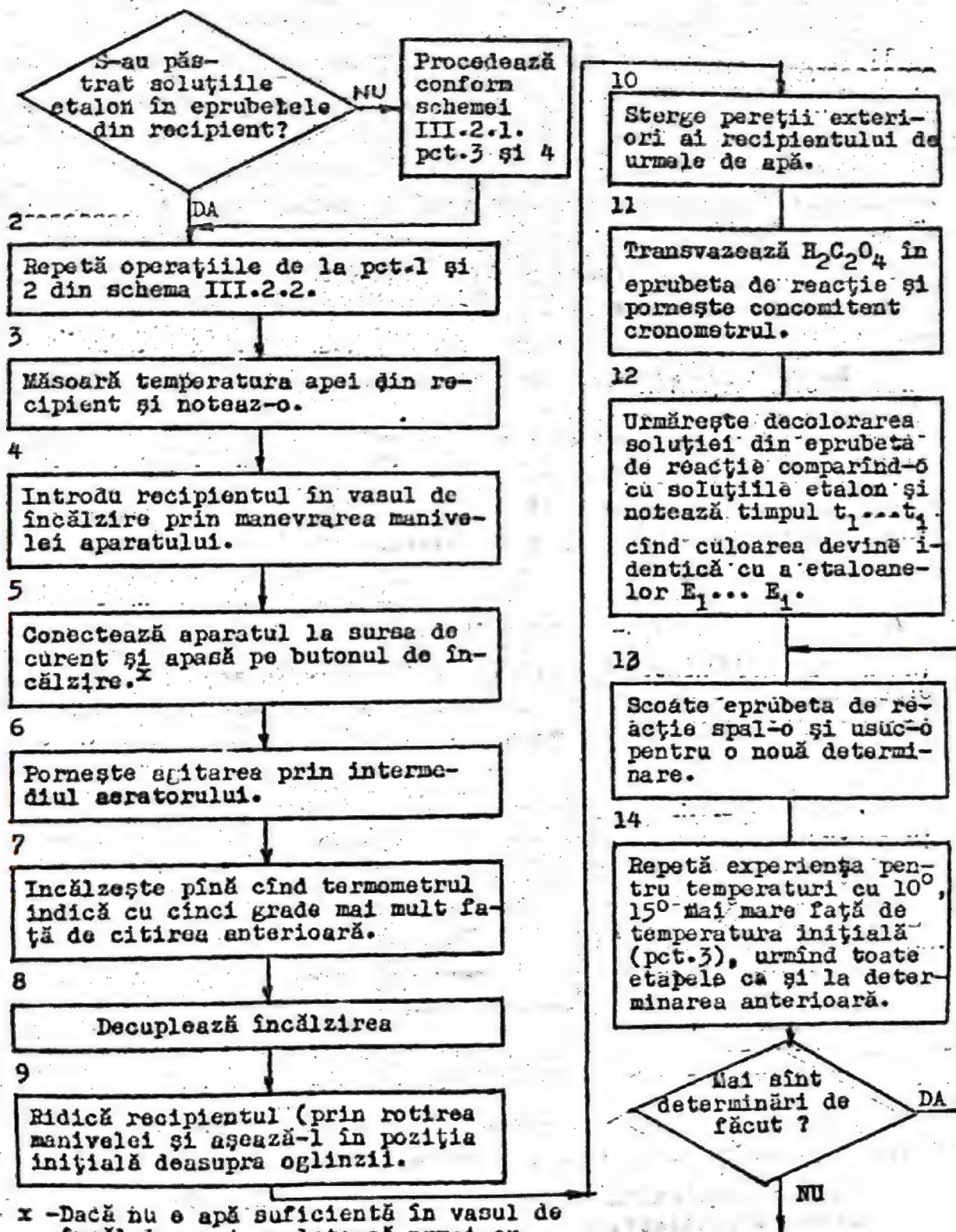
Fig. III.8.

Aparatură și reactivi - aceeași ca și la determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrație (vezi lucrarea III.5).

Succesiunea operațiilor, conform schemei III.2.3.

Datele experimentale se înscriu în tabelul III.2.2. asemănător tabelului III.2.1., în plus se va specifica temperatura.

Schema III.2.3. Dependența vitezei de reacție de temperatură.



x - Dacă nu e apă suficientă în vasul de încălzire se completează numai cu apă distilată.

15

Spală toate eprubetele și clătește-le cu apă distilată, lasă masa în ordine.

STOP

Interpretează rezultatele:

- trasează graficul $c=f(t)$ pentru fiecare temperatură (pe același grafic);
- calculează viteza de reacție la aceeași concentrație pentru toate temperaturile încercate;
- reprezintă grafic $\log v = f(1/T)$;
- determină parametrii A și E din ecuația lui Arrhenius.

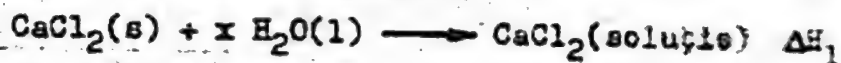
Probleme rezolvate

1. Prin dizolvarea a 0,5 moli CaCl_2 în apă se formează un litru de soluție cu densitatea de 1 g/cm^3 și căldura specifică $4,18 \text{ J/g}\cdot\text{K}$. La dizolvare se înregistrează o creștere a temperaturii de $8,7^\circ\text{C}$. Dacă se dizolvă 0,5 moli de cristalohidrat $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ formind un litru de soluție, se măsoară o scădere a temperaturii de $2,15^\circ\text{C}$. Calculați căldura de hidratare a clorurii de calciu.

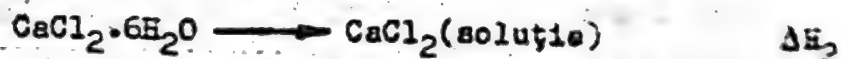
Rezolvare

Procesele care intervin în problemă sînt :

- dizolvarea clorurii de calciu anhidre :



- dizolvarea cristalohidratului :



- hidratarea clorurii de calciu :



Folosind triunghiul lui Hess se stabilește relația dintre cele trei efecte termice :

$$\Delta H_3 + \Delta H_2 = \Delta H_1$$

$$\Delta H_3 + \Delta H_1 = \Delta H_2$$

Masa unui litru din soluție obținută este 1000 g. La dizolvarea CaCl_2 soluția absoarbe o cantitate de căldură : $Q_1 = mc\Delta T = 1000 \cdot 4,18 \cdot 8,7 = 36366 \text{ J}$.

Entalpia de dizolvare a CaCl_2 va fi deci :

$$\Delta H_1 = -Q/n = -36366/0,5 = -72732 \text{ J/mol}$$

Efectul termic al dizolvării $\text{CaCl}_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ este :

$Q_2 = mc T = 1000 \cdot 4,18 \cdot (-2,15) = -8987 \text{ J}$,
astfel că entalpia de dizolvare, raportată la un mol este :

$$H_2 = -(-8987)0,5 = 17974 \text{ J/mol}$$

Entalpia de hidratare a clorurii de calciu va fi :

$$H_h = H_1 - H_2 = -72732 - 17974 = -90706 \text{ J/mol} = -90,7 \text{ kJ/mol}$$

2. Un gaz combustibil are compoziția : 20% CH_4 , 20% H_2 , 40% CO , 20% CO_2 . Ce cantitate de căldură se degajă la arderea unui metru cub normal de gaz, atât gazul cât și produșii săi de ardere aflându-se în condiții standard (puterea calorică superioară a gazului) ?

Rezolvarea

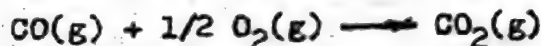
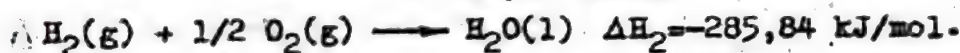
Un metru cub de amestec gazos (1000 litri) conține :

200 l CH_4 , 200 l H_2 , 400 l CO , 200 l CO_2 .

Ecuațiile reacțiilor de ardere a componentelor amestecului (cu excepția CO_2) și efectele lor termice sînt :



$$\Delta H_1 = H_{\text{CO}_2} + 2H_{\text{H}_2\text{O}} - H_{\text{CH}_4} = -393,51 - 2 \cdot 285,84 + 74,25 = -890,34 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_3 = -393,51 + 110,5 = -283,01 \text{ kJ/mol}$$

Ținînd seama de cantitățile (în moli) de gaze dintr-un m^3 de amestec, căldura degajată este :

$$Q = 890,34 \cdot \frac{200}{22,4} + 285,84 \cdot \frac{200}{22,4} + 283,01 \cdot \frac{400}{22,4} = 15555 \text{ kJ/m}^3 = 15,55 \text{ MJ/m}^3$$

3. În procesele de recoacere și dezoxidare a oțelurilor se folosesc atmosfere protectoare ce conțin H_2 , CO , CO_2 . Reacția principală în atmosfera considerată este reacția gazului de apă :



La temperatura de 700 K, la echilibru presiunile parțiale ale substanțelor reactante sînt :

$P_{\text{CO}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2647 \text{ atm}$, iar presiunea totală a amestecului gazos este de 2^{atm} .

Rezolvare

$$P_{CO_2} + P_{H_2} = 2 - (2 \cdot 0,2647) = 1,4706 \text{ atm.}$$

$$P_{CO_2} = P_{H_2} = 1/2 \cdot 1,4706 = 0,7353 \text{ atm.}$$

In condițiile problemei se poate considera comportarea ideală a gazelor :

$$K = K_p = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} = \frac{0,7353^2 \text{ atm}^2}{0,2647^2 \text{ atm}^2} = 7,71$$

4. Una din reacțiile care au loc în furnalul înalt la obținerea fontei este :



Inițial amestecul gazos conține 20% CO și 80% H_2 (în volume) la $T = 1000 \text{ K}$ și $p = 1 \text{ atm}$. Concentrația de CO în amestecul gazos la echilibru este de 10% volumice.

Să se calculeze constanta de echilibru pentru condițiile date, considerând comportarea ideală a gazelor .

Rezolvare

Notăm cu x numărul de moli de CO transformați la echilibru.

Scriem schematic :

Moli	CO	H_2	CO_2
inițial	0,2	0,8	0
echilibru	0,2-x	0,8	4x

Din datele problemei :

$$0,2 - 4x = 0,106 ; \quad x = 0,0235 \text{ moli.}$$

La echilibru :

$$n_{CO} = 0,106 \text{ mol; } n_{H_2} = 0,8 \text{ mol; } n_{CO_2} = 0,094 \text{ mol.}$$

$Fe_2O_3(s)$ și $Fe(s)$ sînt gaze pure. Rezultă că :

$$K = K_c = \frac{n_{CO_2}^4}{n_{CO}^4} = (0,084/0,106)^4 = 0,6164$$

5. O anumită reacție chimică de ordinul I se desfășoară în 60 secunde la o temperatură de $25^\circ C$. Dacă energia de activare este 8,5 Kcal care va fi durata reacției la $50^\circ C$?

Rezolvare

$$v \sim k \sim 1/\text{timp};$$

$$\lg(k_2/k_1) = E_a(T_2 - T_1) / (2,303 RT_1 T_2) = 0,4824$$

$$k_2/k_1 = 3,037$$

$$k_2/k_1 = t_2/t_1 = 3,037$$

$$t_2 = 19,75 \text{ s}$$

6. Care va fi energia de activare necesară pentru a mări viteza unei reacții de trei ori, dacă temperatura crește cu 10 K la :

Rezolvare

$$k = A \cdot \exp.(-E_a/RT)$$

$$3k = A \cdot \exp.(-E_a/R(T+10))$$

$$E_a = (2,303/10)(\lg 3) \cdot RT(T+10)$$

$$R = a) 2,401 \text{ Kcal mol}^{-1}; b) 55,674 \text{ Kcal.mol}^{-1}.$$

7. Reactanții A, B, C reacționează pentru a da produși. Să se calculeze concentrațiile substanțelor A, B, C după 2000 s., dacă inițial reactanții au avut concentrații egale și știind că, după 1000 s a reacționat 1/2 din cantitatea inițială de substanță A.

Rezolvare

Există mai multe variante de rezolvare, atribuind diferite ordine parțiale de reacție pentru fiecare din reactanți (inclusiv fracționare). De exemplu câteva variante pot fi :

a) - dacă reacția este de ordinul 1 în raport cu A și în raport cu B, dar nu depinde de C, are ordinul global :

$$n_A + n_B = 1 + 1 = 2$$

Atunci, după 2000 s rămân 33% A și 33% B.

b) - dacă reacția este de ordinul 1, în raport cu fiecare reactant (A,B,C) , ordinul global va fi :

$$n_A + n_B + n_C = 3$$

Atunci, după 2000 s, rămân 33% A ; 33% B ; 33% C .

c) - dacă reacția este de ordinul zero :

$$n_A + n_B + n_C = 0$$

După 2000 s vor reacționa în întregime toate trei substanțele.



Probleme propuse

1. Să se compare cantitatea de căldură degajată la arderea a câte unui kilogram de metanol lichid și etanol lichid în condiții standard (puterile calorifice superioare), și câte a unui litru din aceste lichide. Densitatea metanolului este $0,792 \text{ g/cm}^3$, iar a etanolului $0,788 \text{ g/cm}^3$.

R: CH_3OH : 22,70 MJ/kg; 17,98 MJ/l

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 29,71 MJ/kg; 23,41 MJ/l

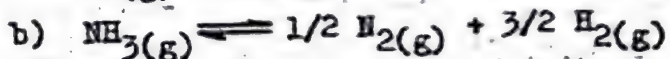
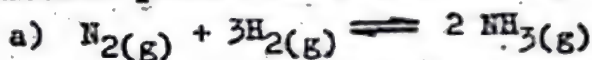
2. Ce cantitate de căldură se degajă la reducerea aluminotermică a unui kilogram de Fe_3O_4 ?

R: 4812,7 kJ.

3. Să se calculeze căldura de formare a benzenului, dacă la arderea a 100 g benzen lichid se degajă, în condiții standard, 4189 kJ.

R: 49,07 kJ/mol.

4. La sinteza amoniacului (600°C) și la presiunea de 1 atm., la echilibru se obțin 0,05 % vol. amoniac. Să se calculeze constanta de echilibru pentru reacțiile :



R: a) $2,38 \cdot 10^{-6}$ atm; b) $6,48 \cdot 10^2$ atm.

5. În atmosfera formată dintr-un amestec de CO_2 și H_2 , la 850°C s-a stabilit echilibrul :



a) a cărei constantă $K_c = 1$. La echilibru 90% din hidrogen este transformat în apă. În ce raport de volume s-au aflat bioxidul de carbon și hidrogenul în amestecul inițial ?

La temperatura stabilirii echilibrului se consideră că amestecul se comportă ideal.

R: $\text{CO}_2 : \text{O}_2 = 9:1$

6. Calculați efectul termic al deslocuirii fierului dintr-o soluție apoasă diluată de FeSO_4 de către 10 g de zinc.

R: -10,23 kJ.

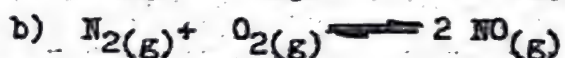
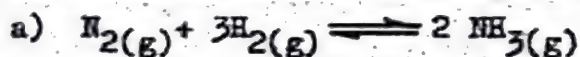
7. Unul din procesele ce se petrec în furnal la elaborarea fontei este și reacția :



La 1000°C. constanta de echilibru are valoarea 0,5. Să se calculeze concentrațiile de CO și CO₂ la echilibru, dacă inițial acestea au fost de CO = 0,05 mol/l; CO₂ = 0,01 mol/l.

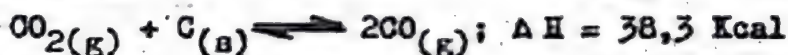
R. CO = 0,04 mol/l; CO₂ = 0,02 mol/l.

8. Să se stabilească la care dintre reacțiile :



echilibrul este influențat de modificarea presiunii și în ce sens. Justificați răspunsul.

9. Reacția redox :



În ce direcție se deplasează echilibrul reacției la: a) mărirea temperaturii; b) la modificarea presiunii; c) la mărirea concentrației reactanților.

10. La o temperatură dată, constanta de viteză a unei reacții chimice are valoarea 0,50 mol.l⁻¹.s⁻¹. Care va fi constanta de viteză a aceleiași reacții dacă temperatura se ridică cu 8°C, cunoscând că, coeficientul de temperatură este 2 ?

R. 0,855 mol⁻¹.l⁻¹.s⁻¹

11. Să se calculeze energia de activare Arrhenius și coeficientii de temperatură a reacției de ordinul I care la 35°C, durează 150 s, iar la 45°C, 75 s.

R. 13490 cal.mol⁻¹; 2

12. Apa oxigenată se descompune, cu degajare de oxigen, conform unei reacții de ordinul I: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$. Calculați concentrația inițială a H₂O₂, t_{1/2}, și volumul de oxigen degajat după 15 minute din 0,5 l H₂O₂ de concentrație inițială, știind că după 30 minute se mai găsesc 3,8 (mol H₂O₂).l⁻¹, iar după o oră de la începerea reacției 0,58 (mol H₂O₂).l⁻¹.

R. 24,89 mol⁻¹ l⁻¹; 11,07 min; 84,8
0₂

Capitolul IV

ELECTROCHIMIE

Fenomenele de transformare reciprocă între energia chimică și energia electrică, se numesc fenomene electrochimice sau procese electrochimice. Acestea sînt studiate de electrochimie. La baza acestor procese stau reacțiile care au loc cu transfer de electroni, numite reacții de oxido-reducere sau redox. Se numește oxidare, un proces care are loc cu pierdere sau cedare de electroni de către atomi și trecerea lor în ioni pozitivi : $M - 2 e^- \rightarrow M^{2+}$. Reducerea este procesul de acceptare de electroni de către atomi : $M + 2 e^- \rightarrow M^{2-}$.

Cunoașterea fenomenelor electrochimice prezintă o importanță deosebită în înțelegerea proceselor de coroziune a metalelor și de protecție a acestora împotriva coroziunii, conversia electrochimică de energie, electroliză și multe altele.

Lucrările practice din acest capitol se referă numai la unele noțiuni fundamentale de electrochimie, cum ar fi: potențialul de electrod, tensiunea electromotoare a elementelor galvanice și rafinarea electrolitică a metalelor.

Lucrarea IV.1.

DETERMINAREA POTENTIALULUI DE ELECTROD AL METALELOR

Scopul lucrării. Înțelegerea noțiunii de potențial de electrod și determinarea experimentală a acestuia pentru zinc și cupru.

Considerații teoretice. Sistemul format dintr-un metal introdus într-o soluție de electrolit formează un electrod. Diferența de potențial care se stabilește între metal și soluție poartă denumirea de potențial de electrod și se notează cu simbolul ξ . Meca-

nismul apariției potențialului de electrod se explică prin tendința metalelor de a trimite ioni în soluție, caracterizată prin presiunea electrolitică de dizolvare P , și a ionilor din soluție de a se depune pe metal, caracterizată prin presiunea osmotică π . În funcție de valorile lui P și π , metalul se va încărca negativ sau pozitiv. Dacă $P > \pi$, metalul se încarcă negativ, ca urmare a trecerii unui număr de ioni metalici în soluție, $M - 2e^- \rightarrow M^{2+}$, iar dacă $P < \pi$, metalul se încarcă pozitiv, datorită trecerii ionilor din soluția de electrolit pe suprafața metalului. Datorită transferului de ioni dintr-o fază în alta, la interfața metal/soluție, se formează două straturi de sarcină egală și de semn contrar, unul pe metal și altul în soluție, formând stratul dublu electric, a cărei diferență de potențial la echilibru este potențialul de electrod. Echilibrul dinamic de trecere a ionilor în soluție și invers se atinge când diferența de potențial chimic dintre atomii de metal și ioni săi din soluție este compensată de diferența de potențial electric dintre cele două faze. Schema stratului dublu electric pentru zinc și cupru, este prezentată în fig. IV.1.

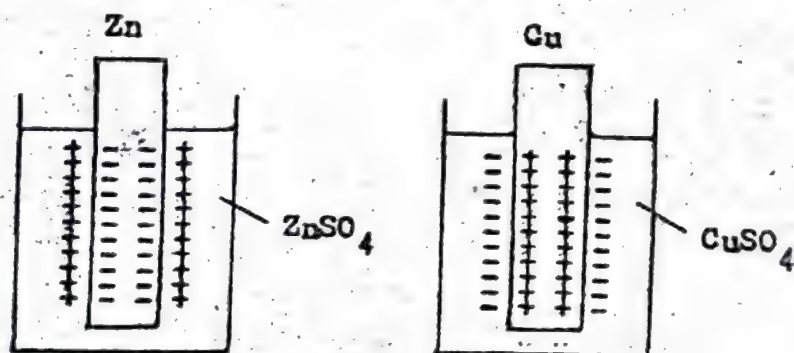


Fig. IV.1. Stratul dublu electric.

Potențialul de electrod \mathcal{E} , al unui metal, este dat de relația lui Nernst :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln a \quad (1)$$

în care: R - constanta gazelor, $8,3166 \text{ J mol}^{-1} \text{ grd}^{-1}$ sau $1,98 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ .grd}^{-1}$;

T - temperatura absolută, K;

F - numărul lui Faraday, $1F = 96500 \text{ A.s}$;

Z - sarcina ionului de metal;

a - activitatea ionilor de metal în soluție ;

\mathcal{E}^0 - potențialul standard de electrod.

Potențialul standard de electrod reprezintă potențialul de echilibru al metalului scufundat în soluția sării proprii, cu activitatea egală cu unitatea, la temperatura de 25°C și presiunea de o atmosferă. Potențialul standard al unui electrod se determină în raport cu electrodul normal de hidrogen, căruia, convențional, i s-a atribuit valoarea zero. În raport cu acest electrod, metalele au fost aranjate de către A. Volta și N.M. Beketov în seria tensiunilor electrochimice, anexa IV.1.

Pentru determinarea experimentală a potențialului de electrod, electrodul de cercetat se asociază cu un electrod de referință, cu potențial cunoscut și constant, formându-se o pilă galvanică a cărei tensiune electromotoare E , se determină prin metoda compensației sau cu ajutorul unui voltmetru electronic. Tensiunea electromotoare E , a unei pile galvanice formate, este dată de suma algebrică a potențialelor de electrod :

$$E = \pm (\mathcal{E}_R - \mathcal{E}_X) \quad (2)$$

în care: \mathcal{E}_R - potențialul electrodului de referință;

\mathcal{E}_X - potențialul de electrod al metalului de cercetat.

În această lucrare se determină potențialul normal de electrod pentru Zn și Cu, utilizând ca electrod de referință, electrodul de calomel : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$, fig. IV.2, a cărui potențial standard este 0,25 V.

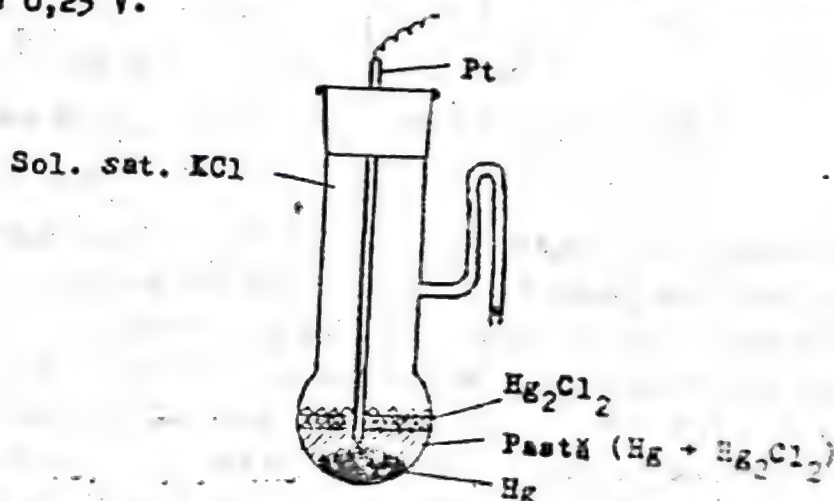


Fig. IV.2. Electrod de calomel

Pentru determinarea potențialelor se formează următoarele pile :

- (+) $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4 \text{ 1 n // KCl sat. } / \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ (+) (I)
- (+) $\text{Cu}/\text{CuSO}_4 \text{ 1 n // KCl sat. } / \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ (-) (II)

Aparatura și substanțe

- electrod de zinc, electrod de cupru și electrod de calomel;
- acumulator;
- punte cu fir;
- galvanometru sau voltmetru electronic;
- element normal Weston;
- pahar Berzelius;
- soluție saturată de KCl.

Modul de lucru

Pentru determinarea potențialului normal de electrod al zincului, se realizează montajul Poggendorff conform fig. IV.3. Se deplasează apoi cursorul c pe puntea cu fir pînă cînd spotul luminos

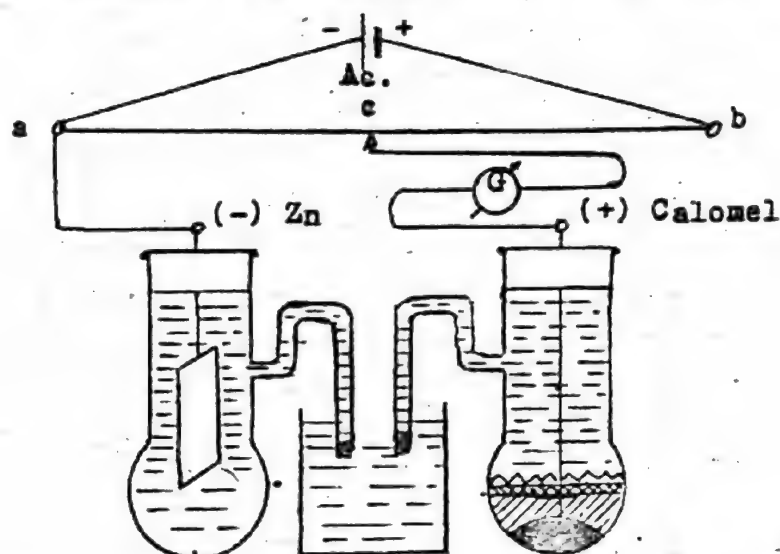


Fig. IV.3. Montaj Poggendorff pentru determinarea t.e.m. a pilei $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4//\text{KCl}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$.

(sau acul) galvanometrului se află în poziția zero (compensare) și se citește pe punte lungimea $l = a \cdot c$, pentru care s-a realizat compensarea. Apoi, în locul pilei se conectează elementul normal Weston și se determină, prin deplasarea cursorului, lungimea $l_w = a \cdot c'$, la care are loc compensarea pentru elementul Weston.

Tensiunea electromotoare a pilei de cercetat, conform legii lui Ohm, este $E = R \cdot I$, iar cea a elementului Weston: $E_w = R_w \cdot I_w$. În momentul compensării, valoarea curentului ^{care} trece prin fiecare pilă galvanică este aceeași și deci, raportul t.e.m. a celor două pile va fi dat de raportul rezistențelor de compensare pe punte:

$$\frac{E}{E_w} = \frac{R}{R_w} \quad (3)$$

Deoarece firul metalic al punții ab este astfel ales încît

să existe o proporționalitate directă între rezistență și lungime, relația (2) se poate scrie :

$$\frac{E}{E_W} = \frac{l}{l_W} ; E = E_W \cdot \frac{l}{l_W} \quad (4)$$

în care $E_W = 1,018 \text{ V}$.

Din relația (2) rezultă :

$$\xi_{Zn} = \xi_{calomel} - E, \quad (5)$$

unde $\xi_{calomel} = + 0,248 \text{ V}$.

Pentru determinarea potențialului normal al cuprului, se realizează montajul Poggendorff din fig. IV.4, în care se observă legarea în serie a pilei de cercetat cu elementul normal Weston. Tensiunea electromotoare a pilei (II), având o valoare foarte mică, pentru evitarea erorilor datorate compensării la capătul punții cu fir, aceasta s-a inseriat cu elementul normal Weston.

Măsurătoarea are loc în același mod ca pentru determinarea potențialului normal al zincului, numai că în acest caz, lungimea l = ac.citită pe puntea cu fir corespunde sumei celor două forțe electromotoare $E + E_W$.

Tensiunea electromotoare a pilei de cercetat se calculează cu ajutorul relației :

$$\frac{E + E_W}{E_W} = \frac{l}{l_W} ; E = E_W \cdot \frac{l}{l_W} - E_W \quad (5)$$

Potențialul normal de electrod al cuprului, ținând seama de relația (2), va fi :

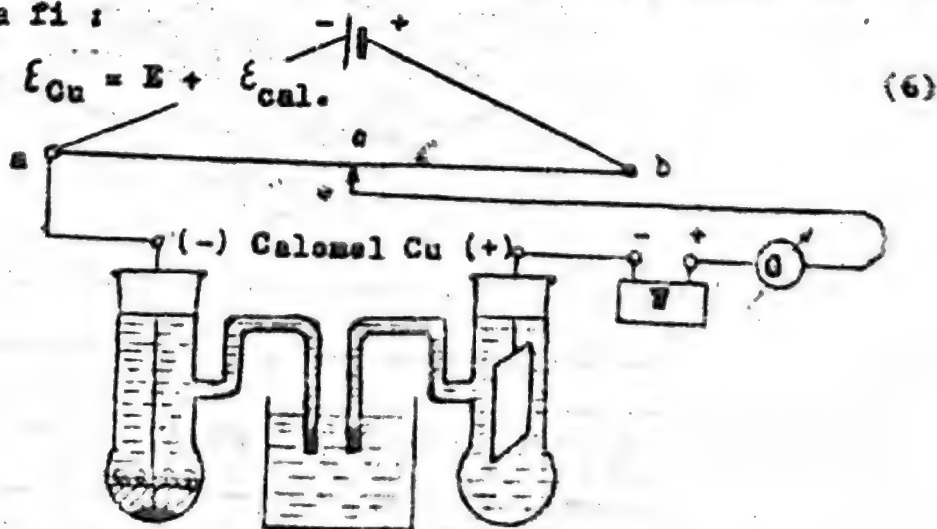


Fig. IV.4. Montaj Poggendorff pentru determinarea t.e.m. a pilei galvanice $Hg/Hg_2Cl_2/KCl/CuSO_4/Cu$.

În cazul folosirii unui voltmetru electronic, acesta se conectează direct la pilele de cercetat.

Rezultatele obținute se înscriu în tabelul IV.1.

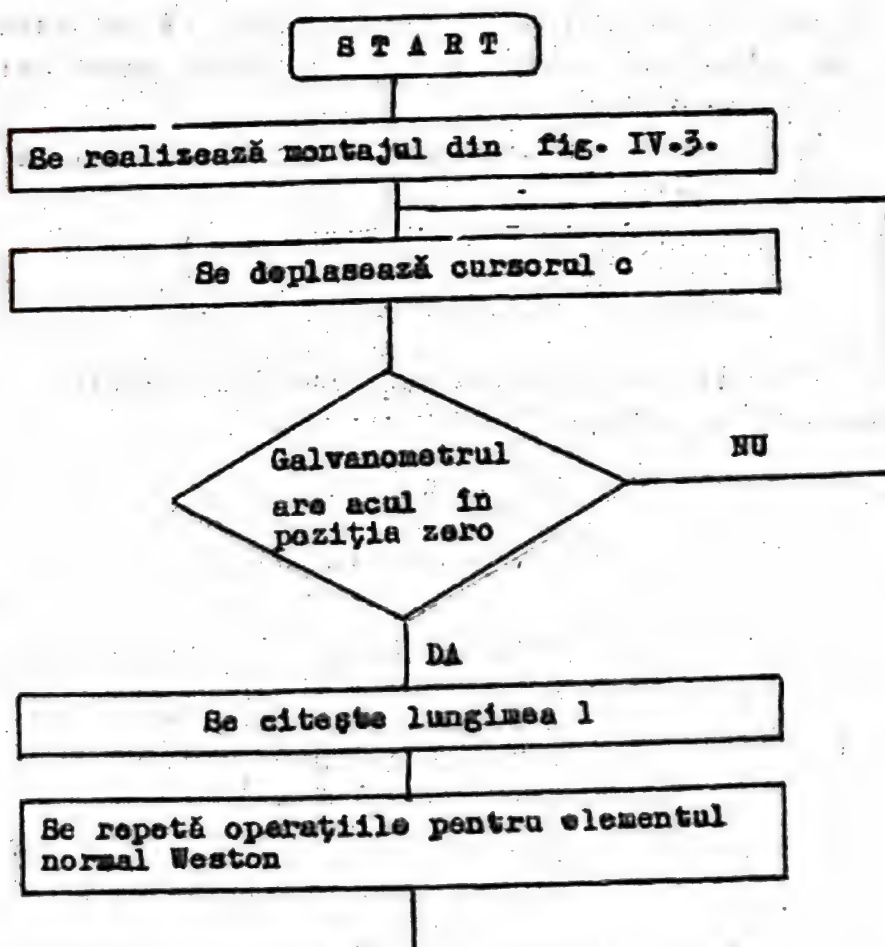
Tabelul IV.1.

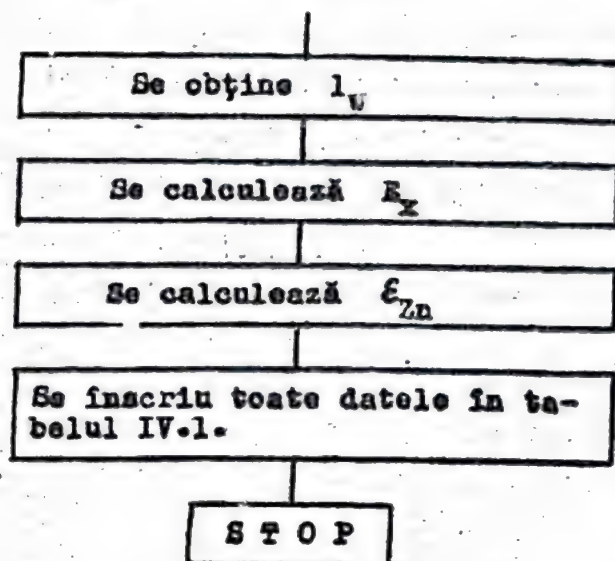
Datele referitoare la măsurarea potențialului normal de electrod al zincului și cuprului.

Pila	Montaj Poggendorff				Voltmetru electronic	
	l , mm	l_w , mm	E_x , mV	ξ , mV	E_x , mV	ξ , mV
I						
II						

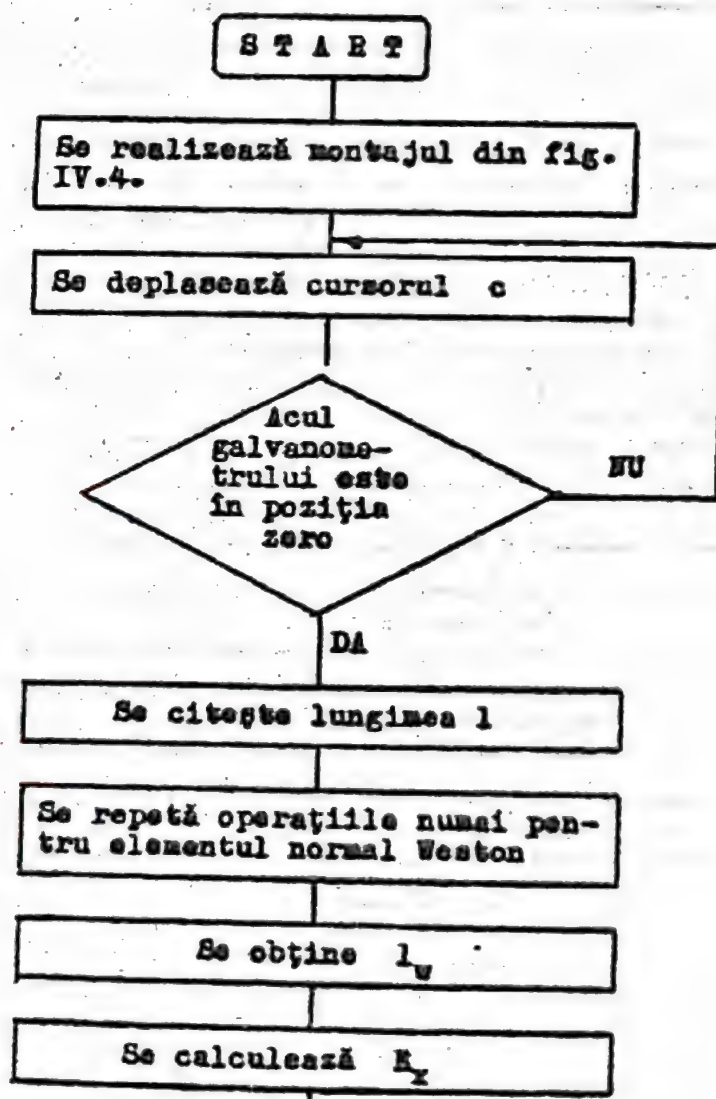
Modul de lucru poate fi rezumat prin scheme de operații IV.1, IV.2 și IV.3.

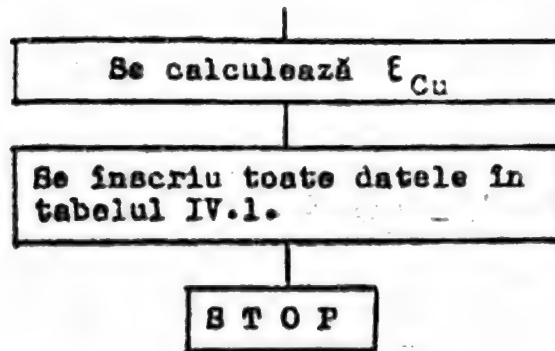
Schema IV.1. Determinarea potențialului normal de electrod al zincului



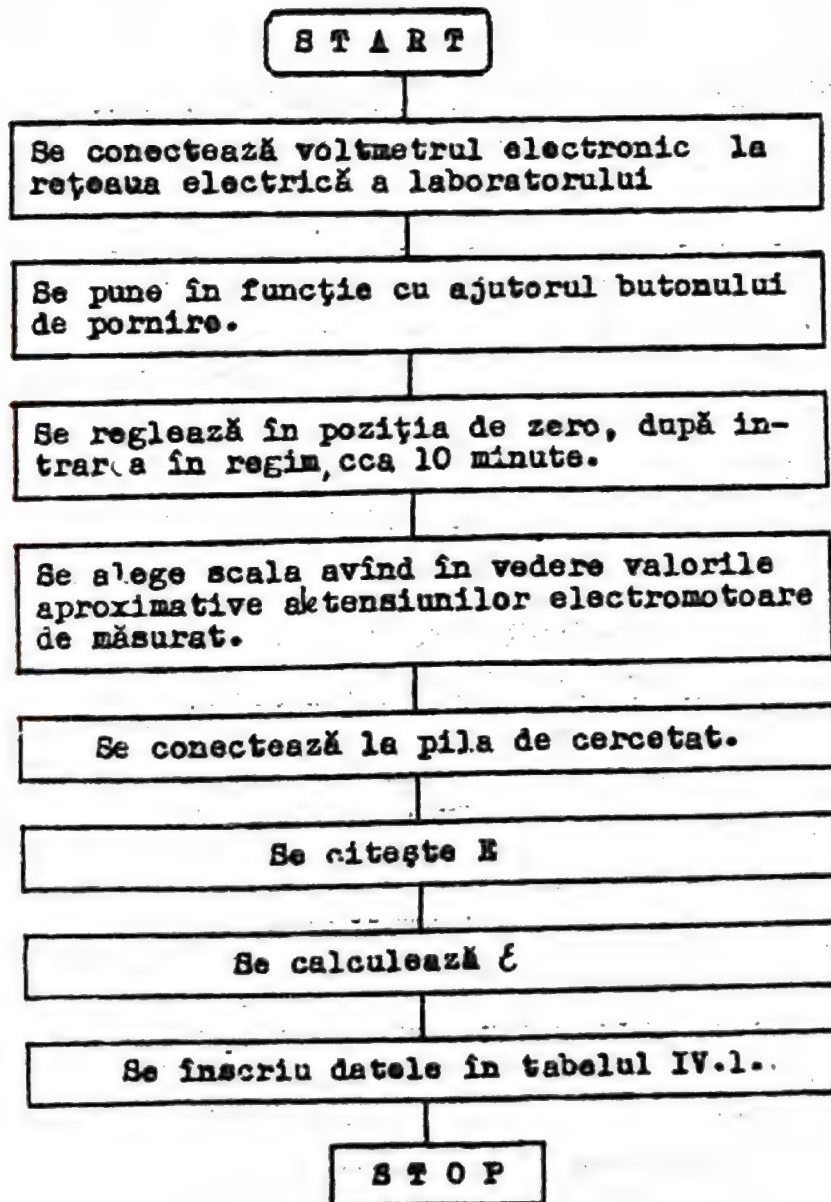


Schema IV.2. Determinarea potențialului normal de electrod al cuprului.





Schema IV.3. Determinarea t.e.m. a pilelor galvanice (I) și (II) cu ajutorul voltmetrului electronic.



Lucrarea IV.2.

RAFINAREA ELECTROLITICĂ A CUPRULUI :

Scopul lucrării. Însușirea bazelor teoretice ale rafinării, realizarea practică a operațiilor și deținemarea randamentului de curent.

Teoria procesului. Rafinarea electrolitică a cuprului constă în dizolvarea anodică a cuprului brut, obținut prin procese pirometalurgice, cu conținut de 97,5-98,5% Cu și depunerea lui catodică, cu un conținut de peste 99,9%, electrolitul fiind o soluție acidulată de sulfat de cupru (120-180 g/l sulfat de cupru și 150 - 220 g/l acid sulfuric).

În soluție, sulfatul de cupru este dissociat în ioni :



La trecerea curentului electric prin electrolit, cationii Cu^{2+} se îndreaptă spre catod unde, primind câte doi electroni se neutralizează și se depun :



Scăzând concentrația ionilor de Cu^{2+} din soluție, la anod are loc generarea acestora, conform reacției :



În timpul rafinării, impuritățile din cuprul brut trec, unele în electrolit, iar altele se depun sub formă de nămol în partea inferioară a cuvei. Acest nămol este prelucrat ulterior în vederea obținerii seleniului, telurului și apoi a aurului și argintului .

Descrierea instalației. Instalația de laborator folosită pentru rafinarea cuprului este prezentată schematic în fig. IV.5.

Celula de electroliză 1 este confecționată dintr-un material antiacid și are formă paralelipipedică. În cadrul instalației se folosește un bac recuperat de la un acumulator uscat. Celula de rafinare este prevăzută cu trei anodi și patru catodi, a căror formă, fig. IV.6, permite fixarea liberă pe rama bacului.

Anozii sînt confecționați dintr-o placă de cupru brut, rafinat termic, cu grosimea de 14 mm, iar catodii sînt confecționați dintr-o placă de cupru electrolitic cu grosimea de 1 mm .

Electrolitul din celula de rafinare are compoziția amintită

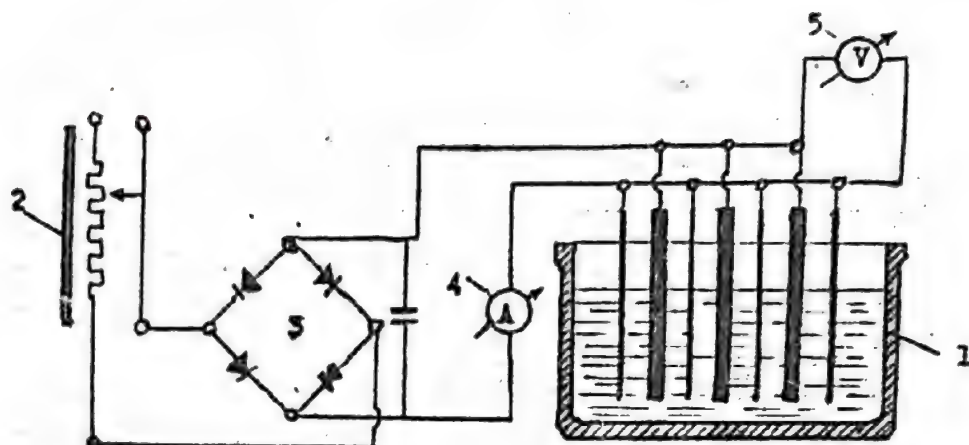


Fig. IV.5. Instalație de laborator pentru rafinarea electrolitică a cuprului.

1-celulă de electroliză; 2-autotransformator;
3-redresor cu seleniu; 4-ampermetru; 5-voltmetru.

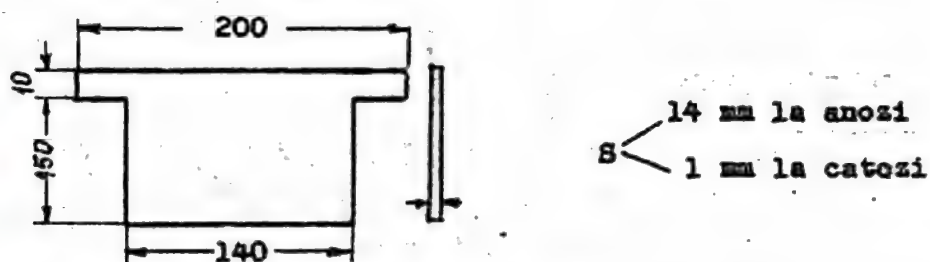


Fig. IV.6. Forma și dimensiunile electrozilor

mai ssa și se prepară astfel: 232 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se dizolvă sub agitare, într-o sticlă de laborator cu capacitatea de 5 litri, în 1000 ml apă distilată. Peste soluția obținută se adaugă apoi, cu mare atenție, în picături și sub agitare, 218 ml acid sulfuric de 98 % ($d = 1,84 \text{ g/cm}^3$) se completează cu apă pînă la 2 litri.

Autotransformatorul 2 este de tip ATR-8. Drept redresor 3, se poate folosi un redresor cu seleniu de 15 A și 0-24 V. Autotransformatorul și redresorul permit obținerea curentului de alimentare dorit la o tensiune de 0,3 - 0,4 V.

Aparatura și substanțe :

- instalație de laborator conform fig. IV.5.
- balanță tehnică;
- electrolit.

Modul de lucru. Se pregătește baia de rafinare și se introduce soluția de electrolit preparată cum s-a arătat mai sus. Se curăță electrozii cu o hirtie de șlefuit, pînă se obține o suprafață lucioasă. Catozii se cîntăresc la balanța tehnică și apoi se montează în instalație ca în fig. IV.5.

În celula de rafinare se introduce soluția de electrolit astfel încît nivelul să ajungă la cca $2/3$ din înălțimea electrozilor.

Se fac legăturile la sursa de curent și se alimentează baia de rafinare cu o intensitate de cca 5 A și o tensiune de 0,3 V. Din acest moment se măsoară timpul pînă la întreruperea curentului, valoare care se alege arbitrar de 30, 60 sau 120 minute.

După întreruperea curentului, se scot catozii din baia de rafinare, se spală într-un curent de apă și se usucă în etuvă la 105°C timp de 20 - 30 minute. După uscare și răcire, catozii se cîntăresc la balanța tehnică, determinîndu-se cantitatea de metal depus.

Datele experimentale obținute cît și mărimile ce urmează a fi calculate din ele se înscriu în tabelul IV.2.

Tabelul IV.2.

Mărimi măsurate și mărimi calculate la instalația de rafinare electrolitică a cuprului.

Nr. crt.	I, A	U, V	S, m^2	d, A/m^2	m_1 , g	m_2 , g	m_p , g	η_c , %

în care: I - intensitatea curentului, A;

U - tensiunea, V;

S - suprafața catozilor, m^2

d - densitatea de curent, A/m^2 ;

m_1 - masa inițială a catozilor, g;

m_2 - masa finală a catozilor, g;

η_c - randamentul de curent, %.

Suprafața, S, se stabilește prin măsurarea suprafeței scufundate a unui catod și amplificarea acesteia cu numărul catozilor.

Densitatea de curent, d, se calculează prin raportarea intensității curentului, exprimată în amperi, la suprafața catozilor, exprimată în m^2 .

Masa inițială și masa finală a catozilor se stabilește prin cîntărire la balanța tehnică.

Masa cuprului separat practic, m_p , se determină făcînd diferențe între masa finală și masa inițială a catozilor.

Masa teoretică a cuprului separat, m_t , se calculează cu ajutorul relației :

$$m_t = K I \tau = \frac{E_{Cu}}{96500} \cdot I \cdot \tau, \text{ g} \quad (4)$$

în care: E_{Cu} - echivalentul chimic al cuprului, masa atomică împărțită la valență, grame ;

96500 - numărul lui Faraday, coulombi;

I - intensitatea curentului, A ;

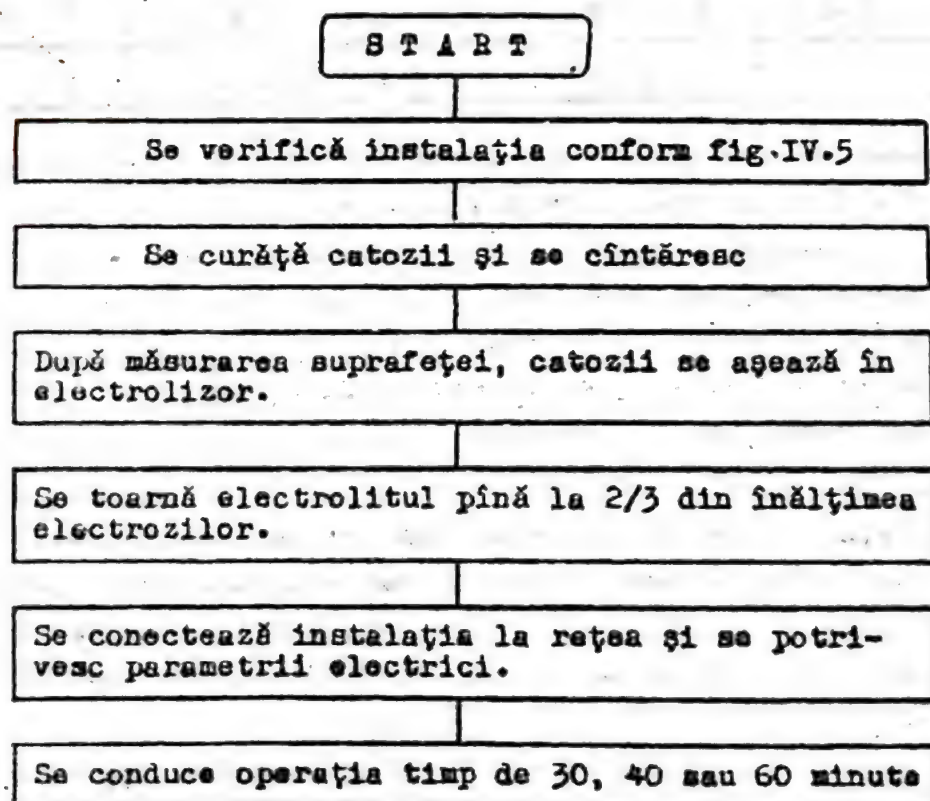
τ - timpul, secunde.

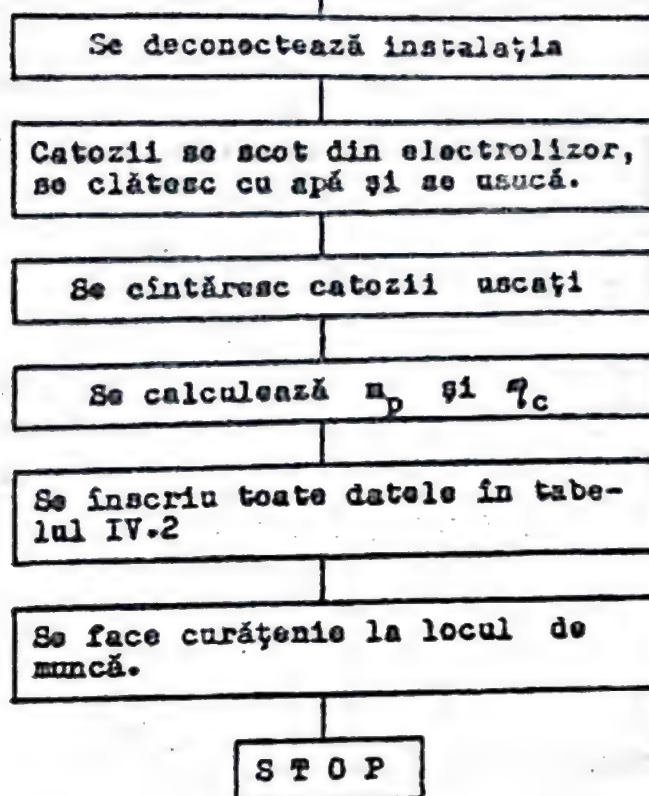
Randamentul de curent, η_c , este raportul procentual dintre masa cuprului depusă în mod practic pe catozi și masa teoretică de cupru ce ar fi trebuit să se depună în urma aceluiași consum de energie. El măsoară gradul de utilizare al curentului.

$$\eta_c = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100, \% \quad (5)$$

În rezumat, modul de lucru este redat în schema IV.4.

Schema IV.4. Rafinarea electrolitică a cuprului.





Probleme rezolvate

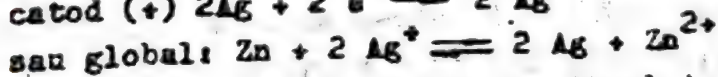
1. Se construiește pila electrică $Zn/Zn(NO_3)_2 // AgNO_3/Ag$. În vasul cu electrodul de zinc se află inițial 50 ml soluție 0,1 n de $Zn(NO_3)_2$, iar cel cu electrodul de argint, 50 ml soluție 0,1 n de $AgNO_3$. Se stabilește contactul între cei doi electrozi printr-un fir de cupru și între electroliti printr-o punte electrolitică. După un anumit timp, se întrerupe circuitul și se cântărește electrodul de argint, găsindu-se o creștere de masă de 0,166 g. Se cere:

a. scrierea reacțiilor ce au avut loc la electrozi și stabilirea anodului și catodului pilei;

b. molaritățile finale ale soluțiilor de $Zn(NO_3)_2$ și $AgNO_3$.

Rezolvare :

a. Reacțiile ce au loc la electrozi sînt :



b. Ca urmare a reacției globale, ionul Ag^+ din soluție de $AgNO_3$ se descarcă pe electrodul de Ag, masa acestuia crescînd.

Numărul de atomi - gram de Ag depuși va fi :

$$\frac{166 \cdot 10^{-3}}{108} = 1,537 \cdot 10^{-3} \text{ at.-g, iar concentrația so-}$$

luției de AgNO_3 va deveni : $0,1 - \frac{1000}{50} \cdot 1,537 \cdot 10^{-3} = 0,069 \text{ mol/l.}$

Conform reacție globale din pilă, concomitent trec în soluție

$1/2 \cdot 1,537 \cdot 10^{-3} \text{ at.-g Zn}$ cu formarea a $1/2 \cdot 1,537 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $\text{Zn(NO}_3)_2$. Concentrația soluției de $\text{Zn(NO}_3)_2$ va fi : $0,1 + 1/2 \cdot 1000/50 \cdot 1,537 \cdot 10^{-3} = 0,115 \text{ mol/l.}$

2. Să se calculeze tensiunea minimă ce trebuie aplicată între electrozii unui voltmetru pentru a avea loc electroliza apei, știind că la formarea unui mol de apă din elemente se degajă 286,33 kJ.

Rezolvare :

Energia electrică consumată va fi : $W = UI t$. În urma electrolizei unui mol de apă rezultă 2 g hidrogen, iar din legile electrolizei

$$m_{\text{H}_2} = \frac{A_{\text{H}}}{1 \cdot F} \cdot I \cdot t, \text{ de unde, } I t = \frac{m_{\text{H}_2} \cdot F}{A_{\text{H}}}$$

Înlocuind în expresia energiei, se obține :

$$U = W \cdot \frac{1}{F \cdot m_{\text{H}_2}} \cdot \frac{A_{\text{H}}}{1} = 1,47 \text{ V}$$

3. Să se calculeze randamentul de curent al operației de rafinare a cuprului, știind că la $I = 5 \text{ A}$, după 30 minute s-au depus la catod 2,8 g Cu.

Rezolvare :

$$m_t = \frac{A_{\text{Cu}}}{2 \cdot F} \cdot I \cdot t = \frac{64}{2 \cdot 96500} \cdot 5 \cdot 30 \cdot 60 = 2,98 \text{ g}$$

$$\eta_c = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100 = \frac{2,8}{2,98} \cdot 100 = 93,96 \%$$

Probleme propuse

1. La introducerea într-o soluție diluată de acid sulfuric a unei plăci de fier sau a unei plăci de zinc se constată că se degajă hidrogen în ambele cazuri. Să se arate ce se întâmplă dacă se introduc simultan cele două plăci într-o soluție diluată de acid sulfuric și se unesc capetele lor cu o sîrmă de cupru.

Răspuns : se formează pilă (-) $\text{Zn/H}_2\text{SO}_4/\text{Fe}(+)$

2. Să se calculeze valoarea potențialului de electrod al cuprului într-o soluție de CuSO_4 0,01 M la 298 K, dacă potențialul său normal de electrod este de + 0,34 V.

Răspuns : + 0,281 V.

3. Se leagă în serie trei celule de electroliză care conțin soluții de CuSO_4 , FeCl_3 și respectiv AuCl_3 . Prin cele trei celule s-a trecut un curent de 5 A până când s-a constatat că s-au obținut 2 g Cu și 4,1 g Au. Se cere : a) randamentul de curent; b) timpul de electroliză; c) masa de fier depusă.

Răspuns : $\eta_c = 80 \%$; $t = 25 \text{ min.}$; $m_{\text{Fe}} = 1,15 \text{ g.}$

4. O placă de fier s-a introdus într-o soluție de CuSO_4 și, după un anumit timp, s-a scos și s-a cântărit găsindu-se că are masa mai mare cu 2 g. Să se calculeze masa cuprului depus.

Răspuns : 16 g.

5. Tensiunea electromotoare a elementului galvanic



este de 1,1 V la 25°C. Să se calculeze entalpia liberă standard ΔG° , în calorii și în joule, a acestei pile.

Răspuns : 50,79 kcal; 212,3 kJ.

6. La electroliza unei soluții de NiSO_4 se utilizează ca electrozi plăcuțe de nichel. Să se scrie reacțiile ce au loc la electrozi și să se calculeze masa nichelului depus la catod în timp de o oră, dacă intensitatea curentului a fost de 2,5 A.

Răspuns : 2,74 g Ni

Capitolul V

COROZIUNEA METALELOR SI PROTECTIA ANTICOROZIVA

V.1. Generalități

Coroziunea este un proces de distrugere parțială sau totală a materialelor în general și a metalelor în special, în urma unor reacții chimice și electrochimice cu mediul înconjurător. Fenomenul de coroziune este întâlnit în toate sectoarele industriale și datorită lui economia unei țări pierde anual mari cantități de materiale. Statisticile arată că din cantitatea de oțel produsă anual în lume, aproximativ o treime s-ar transforma în rugină, datorită coroziunii. Natura și structura fazei metalice, compoziția chimică a mediului agresiv, condițiile concrete de desfășurare a unui proces tehnologic dat au o influență hotărâtoare asupra formei de coroziune și asupra intensității distrugerii materialelor. Coroziunea metalelor este datorată instabilității termodinamice a acestora, în raport cu forma lor oxidică, ionică. Prin urmare, coroziunea este fenomenul natural prin care metalele tind să revină la starea lor inițială de oxizi, cloruri, sulfati etc., deci la o stare energetică joasă, mai stabilă. Reactivitatea în raport cu diferiți agenți corozivi (O_2 , CO_2 , H_2S , H_2O , H_3O^+ etc.) este datorată legăturii slabe a electronilor periferici de nucleu și ușurinței cu care metalele ionizează.

Tendința metalelor de a trece în stare ionică, de a se coroda, diferă de la un metal la altul și poate fi caracterizată energetic prin variația entalpiei libere ΔG ce însoțește procesul. Dacă ΔG este negativă înseamnă că din punct de vedere termodinamic procesul coroziv poate avea loc. În prezența umidității și oxigenului, la un pH aproximativ neutru sînt termodinamic stabile numai metalele nobile (Au, Pt, Ir, Pd etc.), ceea ce explică și starea lor nativă.

Alte metale, dispuse tot după hidrogen în seria de activitate a metalelor (dată de N.M.Bekatorv și A.Volta), Cu, Hg, Ag sînt metale seminobile, pentru că în prezența oxigenului și în condiții de descărcare a ionilor de H^+ se corodează. Aceste metale în natură



se găsesc atât în stare liberă cit și sub formă de combinații. Majoritatea metalelor trec ușor sub formă ionică (se corodează), se numesc metale bazice și se găsesc în natură dar în stare combinată.

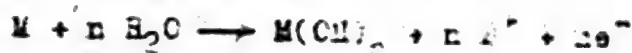
Coroziunea este o reacție eterogenă, redox, care are loc la interfața metal/mediu, în care metalul este oxidat de către un oxidant din mediu, care se reduce.

După mecanismul de desfășurare se disting două tipuri de coroziune: chimică și electrochimică. Coroziunea chimică se referă la distrugerea metalelor, în urma acțiunii directe a mediului, fără să aibă loc un schimb de sarcini electrice și în lipsa umidității. Aceasta se produce la contactul materialelor metalice cu gazele industriale uscate, la temperatură ridicată sau în medii de neelectroliti. Coroziunea electrochimică, cea mai răspândită, se referă la procesele de degradare în prezența electrolitelor, a umidității și a unui curent electric generat de micropilele electrice care se formează și funcționează pe suprafața metalelor. În cadrul acestor micropile se desfășoară simultan după reacții de electrod, de semn contrar și cu viteze egale.

- reacția anodică, de oxidare, prin care atomii metalici părăsesc rețeaua cristalină și trec în mediul coroziv sub formă de ioni hidratați, lăsând pe suprafața metalului cantitatea echivalentă de electroni :



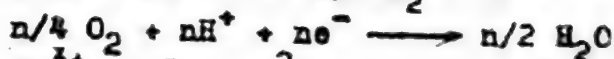
sau



- reacția catodică, de reducere, la care electronii eliberați în procesul anodic, participă la reducerea unui oxidant din electrolit, protonii, oxigenul dizolvat, ionii metalici nobili etc.



sau

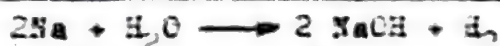


sau



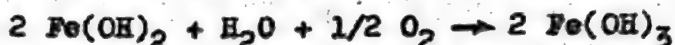
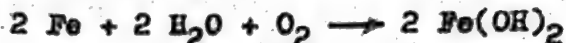
Dacă în soluție în care se deplasează ionii metalici are loc și un alt proces de electrod care consumă electronii, schimbul de substanță va fi ireversibil și ca urmare metalul va trece în continuare în soluție, se corodează. Aceste procese pot fi clasificate astfel :

- procese de coroziune electrochimică cu degajare de hidrogen denumite și coroziune cu depolarizare de hidrogen :

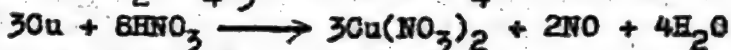
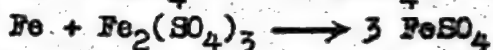




- procese de coroziune electrochimică cu depolarizare de oxigen :



- procese de coroziune electrochimică de dizolvare a metalelor însoțite de separarea altui metal, de reducere a unui cation de la o valență superioară la una inferioară, sau de reducere a unui alt oxidant :



V.2. Aprecierea cantitativă a coroziunii

Cantitativ coroziunea poate fi apreciată prin calcularea vitezei de coroziune, care poate fi exprimată prin diferiți indici cum sînt :

- Indicele gravimetric (V_{cor}), reprezintă variația masei probei (Δm) ca rezultat al coroziunii, pe unitate de suprafață (S), în unitatea de timp (t) :

$$V_{\text{cor}} = \frac{\Delta m}{S \cdot t}, \text{ g/m}^2 \cdot \text{h} \text{ sau } \text{mg/dm}^2 \cdot \text{zi}$$

Este cel mai utilizat mod de exprimare a coroziunii, putînd exprima creșterea în greutate a probei, prin formarea de produse de coroziune (oxidarea metalelor) care rămîn adăerate la metal, sau poate exprima scăderea în greutate, atunci cînd produșii de coroziune pot fi îndepărtați de pe suprafață. Indicele crescător introduce erori în determinare, din cauza necunoașterii cu exactitate a compoziției chimice a produșilor de coroziune. Cel mai utilizat este indicele ce corespunde pierderii în greutate, precizia depinde de îndepărtarea completă a produșilor de coroziune.

- Indicele de penetrație (P), reprezintă adîncimea pînă la care a pătruns coroziunea în masa metalului. Se calculează cînd indicele gravimetric $V_{\text{cor}} [\text{g/m}^2 \cdot \text{h}]$ și densitatea metalului, $\rho [\text{g/cm}^3]$:

$$P = (V_{\text{cor}} / \rho) \cdot 8,76$$

Aceasta permite aprecierea duratei de exploatare a utilajelor. Cei doi indici se pot utiliza numai pentru caracterizarea coroziunii uniforme .

- Indicele volumetric, reprezintă cantitatea de gaz degajată sau consumată în timpul coroziunii. Din această cantitate de gaz se poate determina cantitatea de metal dizolvată și indicele gravimetric.

- Indicele volumetric de hidrogen poate fi utilizat la aprecierea coroziunii cu depolarizarea de hidrogen.

- Indicele volumetric de oxigen se referă la volumul de oxigen consumat în coroziunea cu depolarizare de oxigen.

Curentul anodic de coroziune

În timpul procesului de coroziune, între zonele anodice și catodice, formate pe suprafața metalelor, apare un transfer de electroni, un curent electric.

Cantitatea de electricitate q ce trece între zonele anodice și catodice, cu o intensitate a curentului de dizolvare anodică i_a [A], a unui metal cu masa A , ce eliberează Z electroni în procesul anodic de dizolvare, într-un timp t (sec), este echivalentă cu viteza de coroziune și poate fi determinată cu legea lui Faraday :

$$m = K \cdot q = \frac{A}{Z \cdot F} \cdot i_a \cdot t$$

Viteza de corăziune va fi :

$$V_{cor} = \frac{A}{Z \cdot F} \cdot \frac{i_a}{S} \cdot 3600 \quad [g/m^2 \cdot h]$$

Rezistența la coroziune a metalelor se exprimă prin scări convenționale, tab. V.1.

Tabelul V.1.

Scara de apreciere a rezistenței la coroziune a metalelor

Grupe de rezistență	Pierderi de masă $g/m^2 \cdot zi$		Penetra- ția, p [mm/an]	Coeficient de sta- bilitate
	Pentru metale grele $\rho = 7,5 g/cm^3$	Pentru metale le ușoare $\rho = 2,5 g/cm^3$		
I. Perfect rezisten- te	0,021	0,007	sub 0,001	1
II. Foarte rezistente	0,021-0,10	0,007-0,035	0,001- 0,005	2

1.	2.	3.	4.	5.
	0,10-0,21	0,035-0,07	0,005-0,01	3
III. Rezistente, bine utilizabile.	0,21-1	0,07-0,35	0,01 -0,05	4
	1 -2,1	0,35-0,7	0,05 -0,1	5
IV. Puțin rezistente	2,1-10,5	0,7 -3,5	0,1 -0,5	6
	10,5-21	3,5-7,0	0,5 -1	7
V. Foarte puțin rezistente (aproape inutile)	21 -105	7,0-35	1 - 5	8
	105-210	35 - 70	5 - 10	9
VI. Nerezistente	peste 210	peste 70	peste 10	10

Metalele utilizate în construcția de mașini și construcția aparatelor care lucrează în medii corozive trebuie să prezinte o micșorare a grosimii prin coroziune mai mică de 1 mm/an.

Timpul de micșorare a grosimii prin coroziune se exprimă prin relația :

$$G = \frac{1}{P} = \frac{1000 \cdot p}{V_{cor} \cdot 24 \cdot 365} \quad [\text{ani/mm}]$$

unde p este densitatea metalului.

Lucrarea V.1.

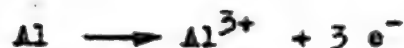
DETERMINAREA COROZIUNII ALUMINIULUI ȘI ZINCULUI ÎN MEDII CU DEPOLARIZARE DE HIDROGEN

Scopul lucrării. Scoaterea în evidență a faptului că prezența în apă a ionilor hidroxil și în special de hidrogen duce la un proces de coroziune cu depolarizarea hidrogenului.

Aspecte teoretice

În coroziunea cu depolarizare de hidrogen un rol important privind viteza și desfășurarea procesului îl are pH-ul. Pentru exemplificare, lucrarea își propune determinarea coroziunii aluminului într-un mediu cu $\text{pH} > 7$ și coroziunea zincului la un $\text{pH} < 7$.

Coroziunea aluminului se studiază în soluție de NaOH, fig. V.1.1., unde are loc următoarea reacție anodică de deelectronare și coroziune :



Concomitent are loc și reacția de electronare, reducerea catodică, care consumă electronii rezultați din reacția anodică :



Reacția globală care duce la dizolvarea aluminiului este :



Prin cântărirea probei înainte și după un timp de coroziune se poate calcula indicele de coroziune. În acest scop este necesar să se îndepărteze total produșii de reacție de pe suprafața aluminiului, folosind soluții corespunzătoare. Anexa V.1.1.

Pentru calcule folosim relația :

$$V_{cor} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} [g/m^2 \cdot h] \text{ sau } [mg/dm^2 \cdot zi]$$

unde: Δm - cantitatea de aluminiu dizolvată;

S - suprafața plăcii de aluminiu;

t - timpul de contact cu soluția.

În mediul acid ($pH < 7$) se determină coroziunea zincului. Și în acest caz la anod are loc reacția de deelectronare, iar electronii rezultați sînt consumați în reacția de electronare a ionilor de hidrogen.



În mediu de acid sulfuric reacția globală de coroziune va fi:



Din volumul V de hidrogen degajat, măsurat în condițiile de lucru, fig.V.1.2, dar trecut în condiții normale, se poate calcula cantitatea de zinc corodată, dizolvată.

Viteza de coroziune se definește ca reprezentînd masa de substanță corodată, măsurată în grame, la corodarea unei plăci cu suprafața de $1 m^2$, timp de o oră, conform relației :

$$V_{cor} = M/(S \cdot \zeta), \quad g/m^2 \cdot h \quad (1)$$

în care: M - cantitatea de zinc dizolvată, g;

S - suprafața probei corodate, m^2 ;

ζ - timpul de contact cu mediul coroziv, h.

Pentru a compara diferite metale din punctul de vedere al rezistenței la coroziune, viteza procesului se exprimă prin indicele de penetrație (P), adică adîncimea pînă la care a pătruns

coroziunea în masa metalică și se exprimă în mm/an, folosind relația :

$$P = V_{\text{cor}} \cdot 8760 / (P \cdot 1000) = V_{\text{cor}} \cdot 8,76 / P \quad , \quad \text{mm/an} \quad (2)$$

unde: P - indicele de penetrație, mm/an;

V - viteza de coroziune, $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$;

P - densitatea metalului sau aliajului, g/cm^3 ;

8760- numărul de ore dintr-un an .

Pe baza valorilor obținute pentru V se stabilește gradul de rezistență la coroziune utilizând scara convențională prezentată în tabelul V.1.

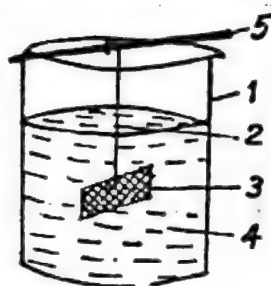


Fig.V.1.1. Instalație de coroziune pentru determinarea indicelui gravimetric.

1-vas coroziune; 2-suport;
3-proba; 4-soluție corozivă (NaOH)
5-baghetă de sticlă.

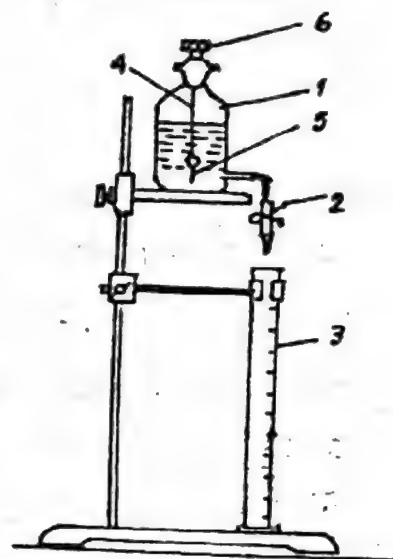


Fig.V.1.2. Instalație de coroziune pentru determinarea indicelui volumetric de hidrogen.

1-vas de sticlă cu tub lateral;
2-clemă; 3-biuretă;
4-fir cupru protejat cu plastic;
5-proba metalică;
6-dop rodat; 7-robinet.

Aparatură, reactivi, modul de lucru și interpretarea rezultatelor.

Coroziunea aluminiului în mediu bazic ($\text{pH} > 7$)

Aparatura folosită este prezentată în figura V.1.1. Drept vas de coroziune se poate folosi un pahar Berzelius, formă joasă, cu secțiunea mai mare (depinde și de mărimea probei metalice) și capacitatea de $300 - 400 \text{ cm}^3$. Proba de aluminiu se fixează pe un

- 130 -

fir de cupru agățat de o beghetă de atică.

Aparatură și reactivi

- balanța analitică;
- riglă;
- hirtie abrazivă;
- soluție pentru îndepărtarea produsilor de reacție de pe suprafața probelor;
- soluție NaOH .

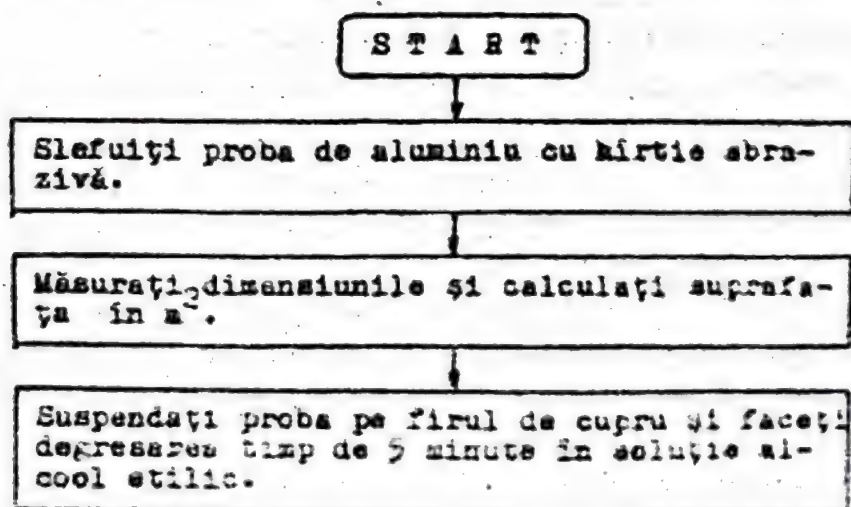
Succesiunea operațiilor este cea prezentată în schema de lucru V.1.1. iar rezultatele și observațiile se trec în tabelul V.1.1.

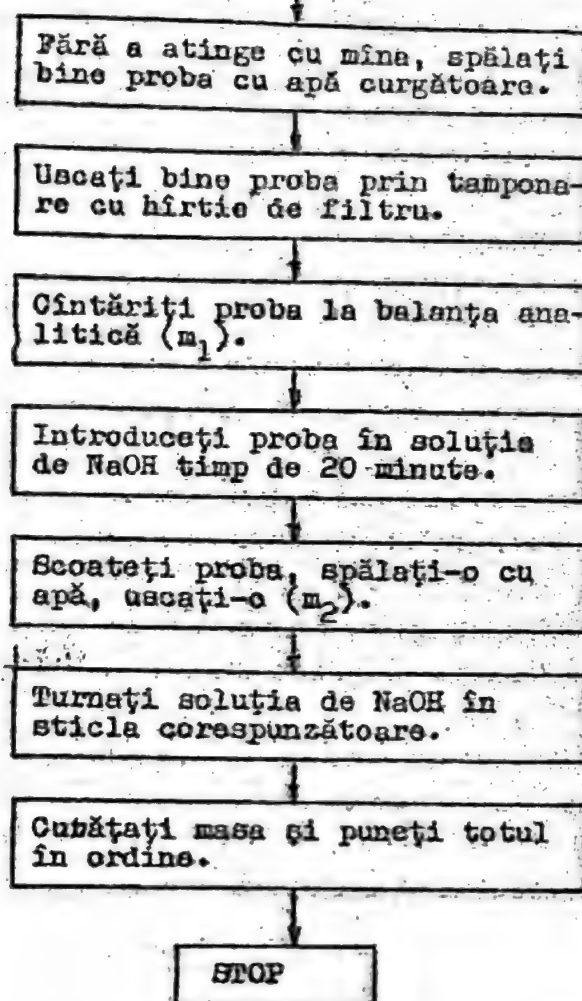
Tabelul V.1.1.

Proba	Suprafața probei (m^2)	Greutatea inițială, m_1 (g)	Greutatea după coroziune, m_2 (g)	m , (g)	Timpul de coroziune, (h)	V_{cor} , (g/m^2h)	P , (mm/an)	Grad de rezistență
1.								
2.								

Schema V.1.1.

Coroziunea aluminiului în mediu bazic





Coroziunea în mediu acid ($\text{pH} < 7$).

Aparatura și reactivi

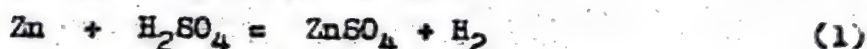
- instalația din fig. V.1.2.
- barometru;
- termometru;
- riglă;
- soluție acid sulfuric.

Modul de lucru

Se închide clema (2) și se umple cam $2/3$ vasul de sticlă (1), cu soluție acid sulfuric sau acid clorhidric 3-5 %. Se măsoară suprafața totală a probei de analizat (5) și se introduce în vasul de sticlă, prin fixare pe un fir de cupru izolat cu plastic (4). Se astupă bine vasul de sticlă cu dopul de cauciuc (6) și se așază sub tubul de sticlă ^{de evacuare a acidului} un balon conic cu gîtul lung. Se deschide clema (2). Soluția de acid curge din vasul (1) în pahar, la

început cu debit mai mare, pînă cînd în vasul (1) se creează o depresiune care compensează presiunea hidrostatică a soluției, după care debitul soluției scade și devine proporțional cu volumul de hidrogen degajat din reacția de corăziune. Din acest moment poate fi început experimentul. Se înlocuiește paharul cu un cilindru gradat de 250 - 500 cm³ și se cronometrează timpul. Se fac 3-4 determinări din 15 în 15 minute, se citește volumul acidului și se calculează valoarea medie.

Volumul de soluție măsurat coincide cu volumul de hidrogen degajat, măsurat la temperatura (T), presiunea barometrică (P), hidrogen degajat în timpul de contact dintre metal și soluția de acid sulfuric, ca urmare a reacției :



După terminarea experimentului, se scoate proba de zinc, se spală foarte bine cu apă curgătoare. Soluția de acid din pahar și cilindru este turnată în sticla corespunzătoare.

Interpretarea rezultatelor

Se calculează volumul de hidrogen pentru condiții normale P_0, T_0 ($P_0 = 760$ mm col. Hg și $T_0 = 273$ K), folosind relația :

$$P_0 \cdot V_0 / T_0 = P \cdot V / T \rightarrow V_0 = \frac{PVT_0}{P_0T}$$

Cunoscîndu-se volumul de hidrogen degajat, se poate calcula masa metalului dizolvat, pe baza reacției care are loc (1)

$$\begin{array}{ll} 1 \text{ atm gr Zn} & \dots \dots \dots 1 \text{ mol H}_2 \\ 65 \text{ g Zn} & \dots \dots \dots 22,4 \text{ l H}_2 \text{ (condiții nor-} \\ m, \text{ g Zn} & \dots \dots \dots V_0, \text{ l H}_2 \text{ male)} \end{array}$$

$$m = 65 \cdot V_0 / 22,4, \text{ g Zn}$$

Cunoscînd valoarea lui m se poate apoi calcula viteza de corozione și indicele de penetrație cu relațiile 1 și respectiv 2.

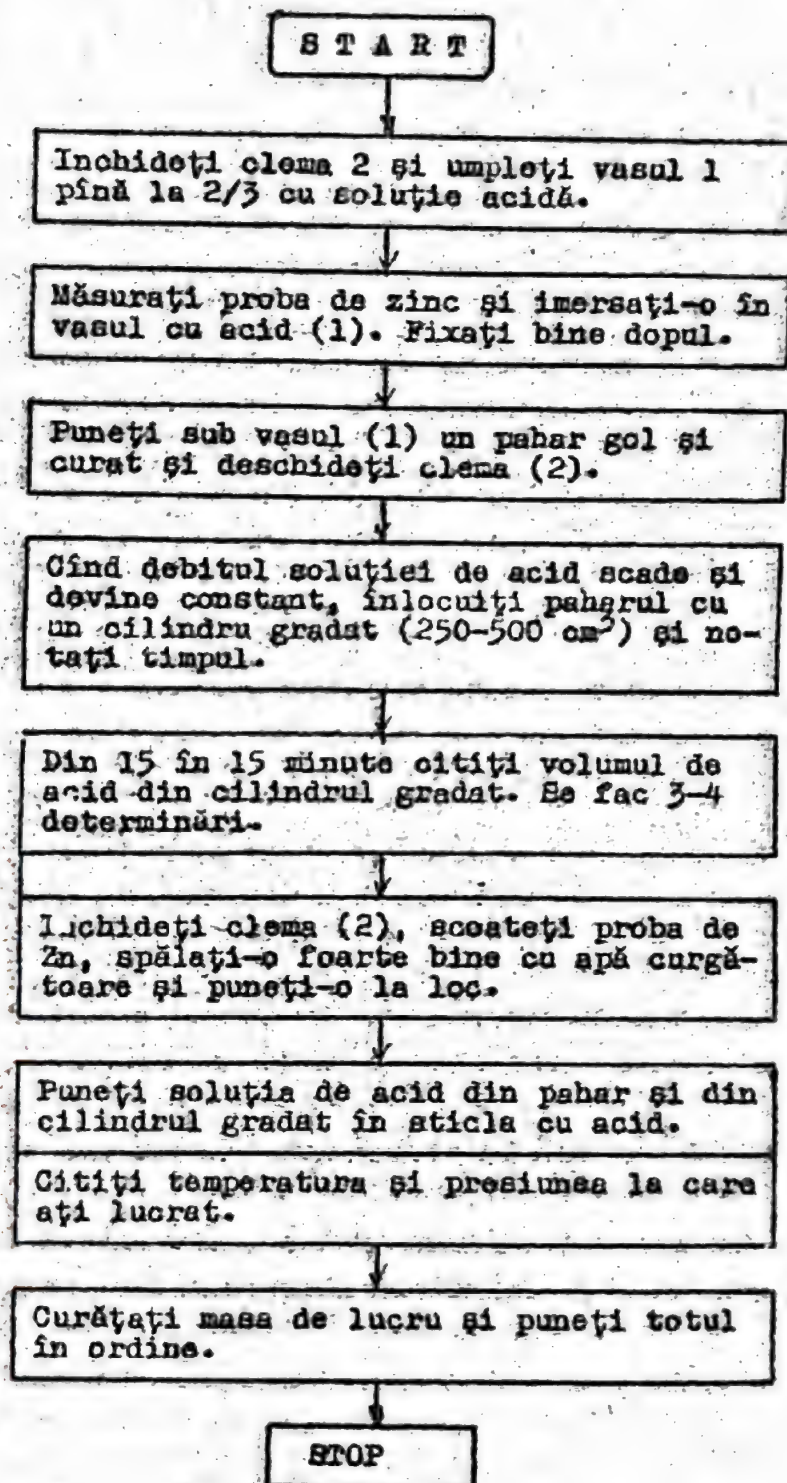
Sucesiunea operațiilor este cea prezentată în schema de lucru V.2.1. iar rezultatele și observațiile se trec în tabelul V.2.1.

Tabelul V.2.1.

Proba	Suprafața, m ²	Volumul de hidrogen		Δm , g	Durata coro- ziunii, h	V_{cor} cm ³ /h	P mm/ an	Gradul de re- sisten- ță
		la T și P	la T ₀ și P ₀					

Schema V.2.1.

Coroziunea zincului în mediu acid



Calcule :

$$V_o(H_2) = \frac{P \cdot V \cdot T_o}{P_o \cdot T}$$

$$m_{Zn} = \frac{65,38 \cdot V_o}{22,4}$$

$$V_{cor} = \frac{m}{S \cdot t}, \quad g/m^2 \cdot h$$

$$P = \frac{V_{CO2} \cdot 8,76}{\rho_{Zn}}, \quad mm/an$$

Lucrarea V.2.

Protecția metalelor împotriva coroziunii prin zincare

Scopul lucrării

Cunoașterea principalelor faze de lucru printr-un proces de depunere electrochimică a metalelor, precum și a parametrilor care determină calitatea peliculei.

Scopul zincării, avantaje și factorii care influențează depunerea.

Acest tip de depunere este foarte utilizat deoarece asigură o protecție eficientă la un cost relativ redus. În cazul protecției suprafețelor metalice din oțel, zincarea este foarte indicată, deoarece conduce la creșterea rezistenței la coroziunea atmosferică, furnizează protecția de sacrificiu, dizolvându-se în locul metalului de bază neacoperit și conduce în contact cu unii agenți corozivi la produși rezistenți la coroziunea ulterioară.

Protecția metalelor prin zincare se poate realiza prin imersiunea reperelor în băi de zinc topit sau pe cale electrochimică, folosind electrolit cianuric, bazic sau acid. Zincarea electrochimică prezintă următoarele avantaje :

- în funcție de cerințele practice, se pot obține depuneri cu grosimi diferite;
- aderența stratului de zinc este superioară;
- se poate depune zinc mat sau lucios;
- nu necesită încălzirea pieselor, care ar putea duce la deformări structurale sau dimensionale;
- utilizează zincul și curentul electric în mod eficient.

În această lucrare este descris procedeul de zincare folosind un electrolit acid pe bază de sulfat de zinc.

În general, depunerea electrolitică a zincului este influențată de următorii factori :

- natura, compoziția și puritatea electrolitului;
- puritatea anozilor;
- starea suprafeței metalului pe care se depune zincul;
- prezența agenților de luciu și natura lor;
- agitarea sau nu a electrolitului;
- parametrii de lucru: densitatea de curent catodică (A/dm^2), tensiunea (V), raportul anod/catod, temperatura de lucru etc.

În cele ce urmează se descrie pregătirea suprafețelor metalice, prepararea electrolitului de zincare, descrierea instalației și a modului de lucru și metodele de control a calității depunerii.

A. Pregătirea suprafețelor metalice

Pregătirea suprafețelor pieselor supuse zincării constă în mai multe operații și anume: pregătirea mecanică, pregătirea chimică (degresarea, decaparea) și lustruirea.

1. Pregătirea mecanică

În funcție de starea suprafețelor și de gradul de finisare dorit, piesele sînt supuse la două operații diferite: șlefuirea și lustruirea, care se execută în moduri similare și cu aceleași mijloace (pile, hirtii și substanțe abrazive, pîslă și postav). Diferența dintre ele constă în faptul că la șlefuire se îndepărtează cantități relativ mari de metal, în timp ce lustruirea are ca scop finisarea superioară care se obține îndepărtînd cantități reduse de metal. O piesă bine lustruită, face ca depunerea să prezinte un aspect plăcut și un luciu deosebit.

2. Degresarea

Este operația de îndepărtare a materiilor grase de pe suprafețe metalice. Această operație poate fi efectuată cu dizolvanți organici sau cu baze anorganice.

Degresarea cu dizolvanți se efectuează în general, pentru îndepărtarea materiilor grase, mai puțin a amprentelor digitale. Se folosește înainte de degresarea alcalină.

Dizolvanții organici curent utilizați sînt :

- inflamabili: benzina grea, petrol, xilen, toluen, solvent nafta, benzină de extracție, white-spirit etc;
- neinflamabili: tetraclorura de carbon, percloretilena, trichloretilena, dicloretan etc.

Degresarea se poate face prin ștergere, imersie sau cu vapori, procedeele fiind folosite separat sau combinat.

În laborator se va folosi degresarea prin imersie. În acest scop se folosesc două sau mai multe băi, din care ultima trebuie să fie foarte curată fiind reîmprospătată cât mai des. Conținutul maxim admisibil de materii grase la ultima baie este de 1%.

Degresarea alcalină se aplică pentru îndepărtarea filmelor de grăsimi saponificabile de pe suprafața pieselor metalice, după ce acestea au fost degresate cu solvenți. În acest scop se folosesc hidroxizii alcalini, fosfatul de sodiu (în special Na_3PO_4) și compușii tensioactivi de tipul detergenților.

Alcalinitatea soluțiilor, respectiv pH-ul, trebuie menținut în anumite limite pentru a nu se produce atacul metalului de bază. Funcție de natura metalului de bază se recomandă următoarele valori :

<u>Metalul de bază</u>	<u>pH-ul</u>
oțel	13-14
staniu, aluminiu și zinc	10
cupru	12
oțel silicios	13
alamă	12

Temperatura de lucru variază între 95 - 100°C pentru oțel, 70 - 85°C pentru aluminiu, zinc, staniu, cupru și alamă.

3. Decaparea

Este procedeul de pregătire al suprafețelor metalice prin care se realizează îndepărtarea tunderului, oxizilor (ruginii) prin dizolvarea acestora în condiții agresive.

Decaparea poate fi realizată fie prin imersie în soluții acide sau bazice (decaparea chimică), fie prin imersie în soluții de electroliti și sub acțiunea curentului electric (decapare electrochimică).

Drept agenți de decapare se folosesc acizii (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , HNO_3 , HF etc.), bazele (NaOH , KOH) și sărurile (cromat de sodiu, bicromat de sodiu sau de potasiu, clorură de sodiu, sulfat de sodiu etc.).

4. Lustruirea

Lustruirea pieselor metalice înainte de galvanizare se efectuează atât pentru îmbunătățirea aspectului, la depuneri decorative sau protector decorative, cât și pentru mărirea rezistenței la coroziune, datorită faptului că praful și impuritățile din atmos-

feră aderă mai greu la suprafețe lucioase și astfel se evită posibilitatea formării unor micropile locale, în prezența unui electrolit, format din apa de condens în care se găsesc dizolvate diferite săruri, gaze etc.

Lustruirea se face mecanic, chimic și electrochimic.

B. Prepararea electrolitului de zincare

Un electrolit acid pentru zincare poate să conțină :

- 390 g/l sulfat de zinc, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$;
- 50 g/l sulfat de aluminiu, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$;
- 100 g/l sulfat de sodiu, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$;
- agenți de luciu, dextrină sau tiouree.

Electrolitul se prepară prin dizolvarea separată a substanțelor în apă distilată iar soluțiile obținute se amestecă: pH-ul trebuie să fie 3, 5 .

Condițiile de lucru sînt următoarele: temperatura 15-30°C, raportul anod/catod = 2:1, densitatea de curent catodic 3,5 - 5 A/dm², tensiunea 1,8 V, timp de depunere 5-10 minute.

Aparatura și modul de lucru

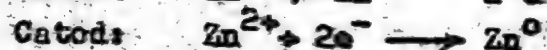
Instalația de laborator pentru realizarea practică a zincării este prezentată în fig. V.2.1. Ca și în cazul altor depuneri galvanice pentru a asigura o depunere uniformă a zincului, pentru a mari randamentul de curent și pentru a scurta timpul de depunere, în practica industrială și de laborator se lucrează cu un număr mai mare de anozii, raportul lor fiind 3/1 și în unele cazuri chiar 4/1, în cazul zincării electrolitice a țevelor, pentru a efectua zincarea și în interiorul lor, este necesar să se folosească și un anod concentric. Dacă celula de zincare nu este utilizată în condiții optime și dacă anozii de zinc nu sînt puri, electrolitul suferă o serie de modificări privind compoziția lor chimică, pH-ul și se tulbură ca urmare a impurităților introduse odată cu reperele metalice și prin intermediul anozilor. Ca urmare, periodic , pe parcursul utilizării celulei de depunere se procedează la o corecție a compoziției chimice a electrolitului iar pentru îndepărtarea suspensiilor acesta este supus unui proces de filtrare. Aceste operații sînt obligatorii și se execută din mers, fără a întrerupe procesul tehnologic,

Într-o baie de zincare anozii și catodii trebuie să se afle la o anumită distanță între ei și în raport cu fundul celulei, iar electrolitul trebuie să depășească partea superioară a electrozilor. Pentru zincare vom folosi bucăți de țeavă de oțel OL-C cu diametrul exterior de aproximativ 18,5 mm și lungimea de 40-50 mm .

După ce aceste piese au fost prelucrate mecanic și chimic, li se măsoară suprafața exterioră pentru a putea calcula densitatea de curent catodic, A/dm^2 , și sînt introduse pe rînd, în celula de depunere, la catod. Vor fi zincate 9 piese în următoarele condiții practice: timp de depunere 6 minute, intensitatea curentului 2, 3, 4, 5 și 6 A. Cunoscînd suprafața catodului și intensitatea curentului, se calculează densitatea de curent. Se menține intensitatea curentului constantă, 5A și se fac depuneri timp de 5, 6, 7 și 8 minute.

În timpul zincării pieselor are loc un transfer de masă. Zincul anodic se dizolvă și trece în soluție sub formă de ioni Zn^{2+} , iar aceștia datorită diferenței de potențial anod-catod, sînt dirijați spre catod (piesa de oțel) și se depun sub formă metalică pe suprafața acesteia.

Au loc următoarele reacții electrochimice :



După terminarea electrodepunerii, se întrerupe curentul, se scoate piesa din baie, se spală cu apă curgătoare, se introduce pentru 20 - 30 secunde într-o soluție de pasivare, 2-3 % HNO_3 , operație prin care se intensifică și luciul, se spală din nou cu apă rece, după care se usucă în etuvă la 60 - 70°C.

Succesiunea operațiilor se face după schema de lucru V.2.1.

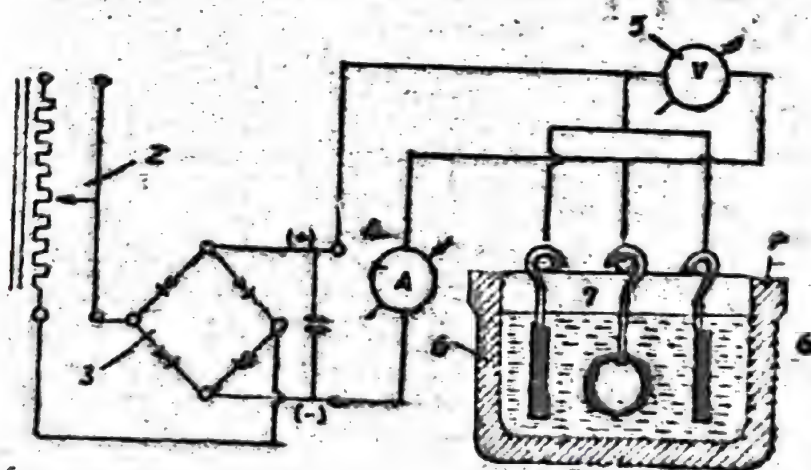


Fig. V.2.1. Instalație de zincare electrolitică.

1-celulă de zincare; 2-autotransformator;

3-redresor; 4-ampmetru; 5-voltmetru;

6-anodi de zinc; 7-catodul (piesa pentru zincat).

Controlul calității și prezentarea datelor experimentale

În laboratoarele de electrodepunere, reperele metalice zincate sînt supuse controlului de calitate în ceea ce privește aderența stratului de zinc, luciul acestuia, porozitatea, grosimea depunerii și rezistența la coroziune. Dintre aceste caracteristici, în cadrul lucrării practice, se va efectua numai determinarea grosimii depunerii de zinc. Dintre metodele posibile de a fi utilizate vom folosi o metodă distructivă a stratului depus, prin atac în picătură cu un reactiv specific, soluție de iod cu concentrația de 100 g iod/litru.

În acest scop, pe suprafața piesei se lasă să cadă o picătură de soluție de iod (folosind o baghetă ascuțită din sticlă) și se așteaptă un minut; se șterge restul soluției cu hîrtie de filtru și se adaugă o nouă picătură, tot pentru un minut. Se procedează astfel pînă cînd stratul de zinc a fost complet dizolvat și se observă clar luciul metalului supus zincării.

Grosimea stratului de zinc se determină cu ajutorul relației:

$$g = (N-1)K \cdot \mu$$

unde: g - grosimea stratului de zinc, în μ ($1 \mu = 10^{-6} \text{ m}$);

N - numărul de picături folosite;

K - factorul de penetrație, exprimat în μ/min .

Factorul de penetrație depinde mult de temperatură. La 20°C , acest factor are valoarea $1,24 \mu/\text{min}$.

Datele experimentale obținute cît și mărimile ce urmează a fi calculate din ele se înscris într-un tabel de formă :

Nr. det.	S_{anod} dm^2	S_{catod} dm^2	S_A/S_C	Inten- sit., A	Ten- siu- nea, V	Den- sit. A/ dm^2	Timp. min.	Grosi- mea, μ	m_p , g	m_t , g	%c, %

Masa de zinc depus practic (m_p) se calculează cu relația :

$$m_p = S_K \cdot g \cdot \rho_{\text{Zn}} \cdot 10^{-2} \cdot g$$

în care: S_K - aria catodului, dm^2 ;

g - grosimea depunerii, μ ;

ρ_{Zn} - densitatea zincului; $7,14 \text{ g/cm}^3$.

Masa teoretică de zinc (m_t) care ar fi trebuit să se depună în aceleași condiții, se determină conform legii lui Faraday ,

folosind relația :

$$m_t = K \cdot I \cdot t = (E_{Zn}/96500) \cdot I \cdot t, \text{ grame}$$

unde: E_{Zn} - echivalentul chimic al zincului; $65,38/2 = 32,69$ g;

$E_{Zn}/96500$ - echivalentul electrochimic al zincului, g/c;

I - intensitatea curentului, în A;

t - timpul de depunere, în secunde.

Cunoscînd valorile cantităților de zinc depuse practic și teoretic se poate calcula randamentul de curent (η_c) cu care s-a lucrat :

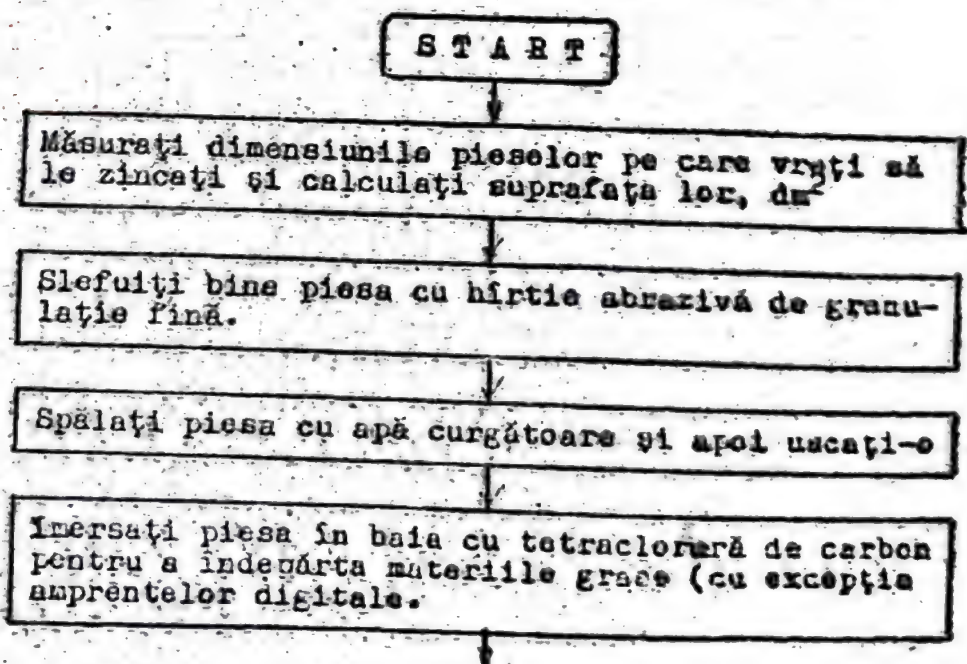
$$\eta_c = (m_p/m_t) \cdot 100 \%$$

Randamentul de curent este un indicator foarte important privind eficiența unei băi de electrodepunere, referitor la gradul de utilizare al curentului electric. Cu cît acesta are o valoare mai mare cu atît procesul de depunere este mai rentabil, mai avantajos din punct de vedere practic.

Folosind datele practice se vor construi pe hîrtie aritmetică sau milimetrică, două grafice: unul privind variația grosimii stratului de zinc depus în raport cu timpul și altul privind variația randamentului de curent în raport cu densitatea de curent.

Schema V.2.1.

Depunerea electrolitică a zincului



Scoateți piesa din baia de degresare alcalină (soluție NaOH) pentru îndepărtarea grăsimilor saponificabile.

Spălați proba cu apă și imersați-o în baia de decapare acidă. Timp de contact 1-2 minute.

Fără a atinge proba cu mina, spălați-o bine cu apă și fixați-o în baia de zincare la catod.

Deschideți redresorul și reglați intensitatea curentului astfel încât să obțineți densitatea de curent catodic dorită. Timp de depunere 6 minute.

Inchideți redresorul, scoateți piesa și spălați-o cu apă curgătoare.

Imersați piesa în baia de pasivare (acid azotic 2-4%), timp de contact 0,5 - 1 minut).

Spălați bine piesa cu apă, fără să puneți mina pe ea și lăsați-o să se usuce. Puteți folosi etuva sau hirtie de filtru.

Prindeți piesa de capete și treceți la determinarea grosimii stratului de zinc depus.

În acest scop, cu ajutorul unei baghete puneți câte o picătură de soluție de iod și lăsați-o 1 minut, până când zincul în locul respectiv este dizolvat.

Din numărul de picături de iod dizolvate calculăm grosimea stratului de zinc depus.

STOP

LUCRAȚI ȘI CALCULAȚI

- Menținând timpul de depunere de 6 minute, faceți 3 - 4 depuneri de zinc la diferite densități de curent;
- Folosind aceeași densitate de curent, variați timpul de depunere la 5, 6, 7, 8 minute;
- Calculați masele practice și teoretice de zinc;
- Calculați randamentul de curent;
- Completați cu date tabelul V.2.1.;
- Sub tabel dați un exemplu de calcul;
- Folosind datele obținute reprezentați grafic dependența dintre randamentul de curent și densitatea de curent.

Lucrarea V.3.

DETERMINAREA VITEZEI DE COROZIUNE A METALELOR LA TEMPERATURI RIDICATE.

Scopul lucrării. Prin efectuarea lucrării se urmărește stabilirea legii de creștere a peliculei oxidice a cuprului și a fierului, în aer, la temperaturi ridicate, folosind o termobalanță specială, ce permite măsurarea variației masei probei în funcție de timp, în condiții izoterme.

Principii teoretice. Viteza coroziunii în gaze uscate depinde atât de proprietățile chimice ale metalului și gazului, cât și de proprietățile peliculei care se formează pe suprafața metalului. Referitor la peliculele oxidice, Pilling și Bedworth au arătat că în cazul în care, volumul oxidului este mai mare decât volumul metalului din care provine, acestea sînt continue. În altfel, o apreciere relativă a proprietăților protectoare a peliculei de oxid rezultate în urma coroziunii este posibilă cunoscînd valoarea acestui raport. Cum,

$$V_{ox} = \frac{M_{ox}}{f_{ox}} \quad \text{și} \quad V_m = \frac{A_m}{f_m} \quad (1)$$

rezultă că

$$\frac{V_{ox}}{V_m} = \frac{M_{ox}}{f_{ox}} \cdot \frac{f_m}{n \cdot A_m} \quad (2)$$

în care: M_{ox} - masa moleculară a oxidului;
 ρ_{ox} - densitatea oxidului;
 A - masa atomică a metalului;
 ρ_{Me} - densitatea metalului;
 n - coeficientul stoechiometric al metalului

După valoarea acestui raport, metalele pot fi clasificate în trei grupe :

a. Metale care nu pot forma pelicule continue protectoare, adică au $V_{ox}/V_m < 1$. Aceste metale se oxidează după o lege liniară:

$$y = k_1 \cdot t \quad (3)$$

în care: y - creșterea masei probei, g/m^2 ;
 k_1 - viteza de coroziune, $g/m^2 \cdot h$;
 t - durata coroziunii, h.

Din această categorie fac parte metalele alcaline și alcalino-pămîntoase, precum și Mo, V, Os, Ir etc.

b. Metale pe care se formează pelicule continue cu proprietăți protectoare, la care, $V_{ox}/V_m > 1$. Oxidarea acestor metale se supune legii parabolice generale :

$$y^n = k_2 \cdot t \quad (4)$$

unde: n - exponent ce variază între 1 și 3.

c. Metale care se oxidează mult mai lent decât ar corespunde legii parabolice de creștere a depozitului de oxid și, la care, oxidarea este descrisă de o lege logaritmică :

$$y = k_3 \cdot \ln t \quad (5)$$

În categoria acestor metale pot fi incluse Al, Cr, Zn etc. re formează pelicule continue impermeabile sub temperatura de $270^\circ C$.

Datele experimentale mai recente, permit acceptarea că, în majoritatea cazurilor au loc deplasări de atomilor, ionilor sau a electronilor, prin peliculă, spre exterior și mai rar, deplasarea oxidantului spre interior.

Viteza de difuziune a atomilor prin stratul de oxid, respectiv viteza de coroziune, este dată de relația :

$$\frac{dy}{dt} = - D \frac{1}{x} \frac{dc}{dx} e^{-b/T} \quad (6)$$

în care : y - cantitatea de substanță care difuzează prin strat pe unitate de suprafață (1 cm^2);

t - timpul;

D - coeficientul de difuzie;

- x - grosimea stratului;
- dc/dx - gradientul de concentrație;
- b - constantă;
- T - temperatura absolută.

Aparatura și substanțe

- Balanță termogravimetrică;
- cronometru;
- proba din metalul de cercetat sub formă de plăcuțe sau cilindri.

Descrierea instalației. Pentru cercetarea coroziunii metalelor la temperaturi ridicate se folosește instalația prezentată în fig. V.3.1.

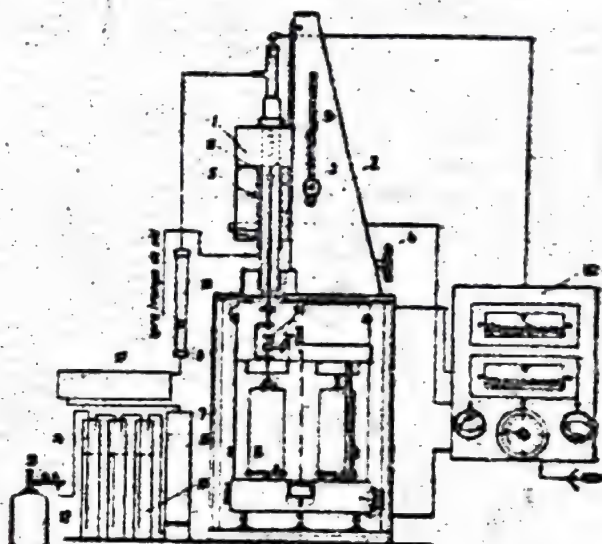


Fig.V.3.1. Schema instalației de cercetare a cineticii coroziunii în gaze a metalelor la temperaturi ridicate.

1-cuptor electric tubular; 2-carcasă; 3-buton de fixare; 4-rozetă de deplasare; 5-tijă suport; 6-reazemul tijei; 7-blocajul platoului; 8-contragreutate; 9-termocuplu Pt-Rh-Pt; 10-tablou electric; 11-creuzet de cuarț; 12-tub cu gaz coroziv; 13-reductor de presiune; 15,16 - uscătoare; 17-vală tampon; 18-rotametrul.

Modul de lucru. Proba de cercetat, sub formă de plăcuță sau de cilindru, se curăță cu hirtie de șmirghel și i se măsoară dimensiunile pentru calcularea suprafeței apoi se degreasează cu solvent organic. Proba astfel pregătită se fixează pe crestăturile diametral opuse ale creuzetului de cuarț 11 și i se determină masa inițială.

Se încălzește cuptorul electric 1, ridicat deasupra creuze-
tului pînă la temperatura de 500°C și apoi se coboară peste probă
astfel ca, proba să ocupe poziția de mijloc a cuptorului. Tempera-
tura cuptorului se măsoară prin intermediul termocuplului 9 și mi-
livoltmetrului din tabloul electric 10.

Pentru a menține o temperatură relativ constantă a cuptoru-
lui se folosește un autotransformator și un milivoltmetru termo-
reglabil, ambele montate în tabloul electric 10.

În timpul celor două ore cît durează experiența, proba este
cîntărită după fiecare 15 minute. Această operație se reduce la
citirea masei probei, întrucît ea este montată pe platanul unei
balanțe electrice.

Rezultatele măsurărilor și prelucrarea datelor se prezintă
într-un tabel de forma :

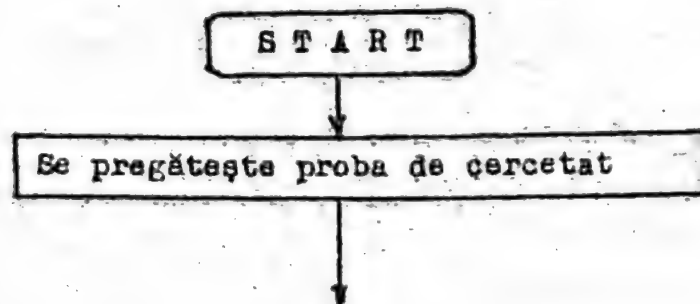
Timpul de la începutul ex- perienței , min.	Masa probei, g	Creșterea masei probei, g/m^2		Raportul $V_{\text{ox}}/V_{\text{Me}}$
		Experimental	Calculat	

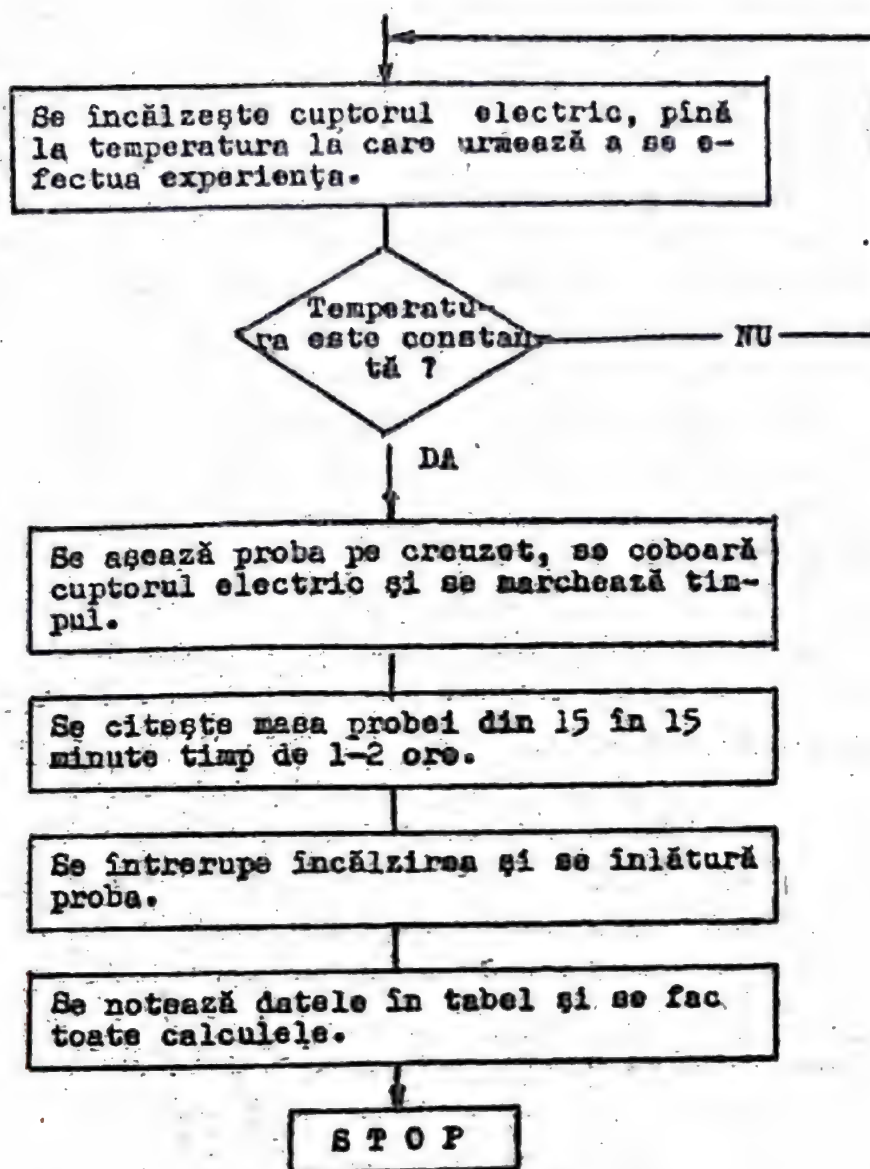
Pe baza datelor obținute se construiește graficul $y = f(t)$
și se deduce legea ^{după} care a avut loc oxidarea metalului. Folosind
formula dedusă se recalculează creșterea masică a probei, y ,
pentru trei intervale de timp și se compară cu rezultatele experi-
mentale.

În scopul obținerii unor rezultate reproductibile, se reco-
mandă efectuarea lucrării cu respectarea succesiunii operațiilor
din schema V.3.1.

Schema V.3.1.

Cercetarea cineticii coroziunii metalelor la temperaturi
ridicate





Lucrarea V.4.

PROTECTIA ALUMINIULUI IMPOTRIVA COROZIUNII PRIN OXIDARE ANODICA.

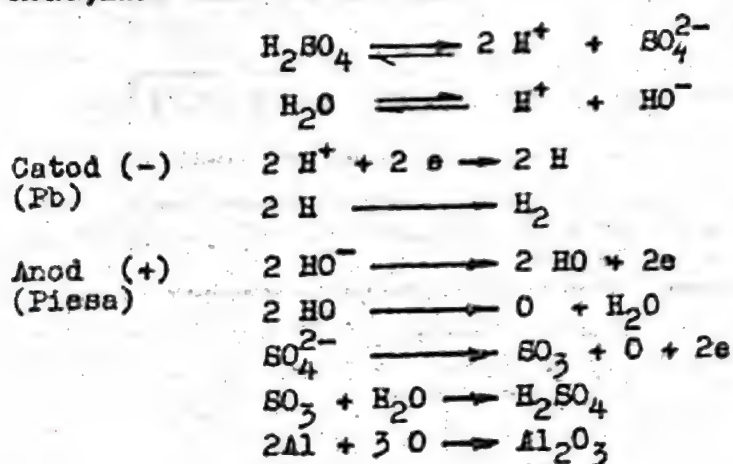
Scopul lucrării. Însușirea de către studenți a tehnicii oxidării anodice, operație denumită și eloxare, pentru protecție anticorozivă și pentru efecte estetice și decorative. Testarea stabilității la coroziune a peliculelor obținute.

Principii teoretice. În condiții atmosferice obișnuite pe piesele de aluminiu se formează o peliculă de oxid cu grosimea cuprinsă între 0,005 și 0,02 μ , care, datorită porozității și rezistenței mecanice scăzute conferă o rezistență mică la coroziune.

Pentru ridicarea rezistenței la coroziune, pelicula de oxid se îngroașă artificial, prin oxidare chimică sau electrochimică, până la 20 - 50 μ. Astfel de pelicule sînt termorezistente, stabile la acțiunea vaporilor de apă și a altor agenți de coroziune, dar au elasticitate limitată și higroscopicitate mare. Eloxarea se poate face în soluție de acid sulfuric, de acid cromic sau de acid oxalic. Pentru îmbunătățirea calității peliculei de oxid, piesele eloxate se tratează cu apă fierbinte la 90°C, cu soluție apoasă de $K_2Cr_2O_7$ sau se impregnează cu diferite substanțe ca: parafină, lacuri de izolare etc., care micșorează higroscopicitatea și crește rezistența la coroziune. Datorită capacității mari de adsorbție a oxidului de aluminiu, peliculele se pot colora chimic, prin precipitarea în pori a unor compuși chimici colorați, obținându-se efecte decorative surprinzătoare.

În cazul eloxării pieselor de aluminiu în soluții de acid sulfuric, se folosește plumbul drept catod, iar piesa de eloxat drept anod.

Reacțiile care au loc sînt :



Aparatură și reactivi :

- instalație de eloxare conform fig. V.4.1.
- probe de aluminiu sub formă de plăci sau cilindri;
- electrolit (20% H_2SO_4);
- soluție de decapare: 8-12 g NaOH/l ; 40-50 g Na_3PO_4 /l și 25-30 g Na_2SO_4 /l ;
- soluție test pentru aprecierea rezistenței la coroziune : 3 g $K_2Cr_2O_7$ în 25 ml soluție de HCl cu $\rho = 1,16 \text{ g/cm}^3$ și 75 ml apă;
- soluții de coloranți anorganici pentru colorarea peliculelor de Al_2O_3 , conform tabelului V.4.1.

Descrierea instalației. Instalația de eloxare a aluminiului este reprezentată în fig. V. 4.1.

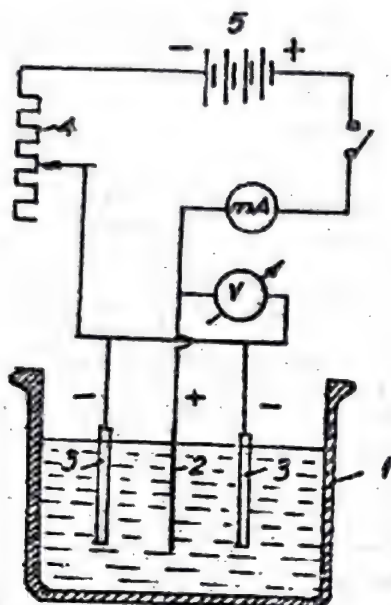


Fig. V.4.1. Schema instalației de eloxare a aluminiului. 1-electrolizor; 2-anod de aluminiu; 3-catozi de Pb; 4-reostat; 5-sursă de curent.

Pentru colorarea peliculei de oxid, piesele eloxate electrochimic se introduc succesiv în soluția A a unei sări și în soluția B pentru spălare, câte 2-4 minute. Perechile de soluții A și B se aleg în funcție de culoarea dorită, conform tabelului V.4.1.

Tabelul V.4.1.

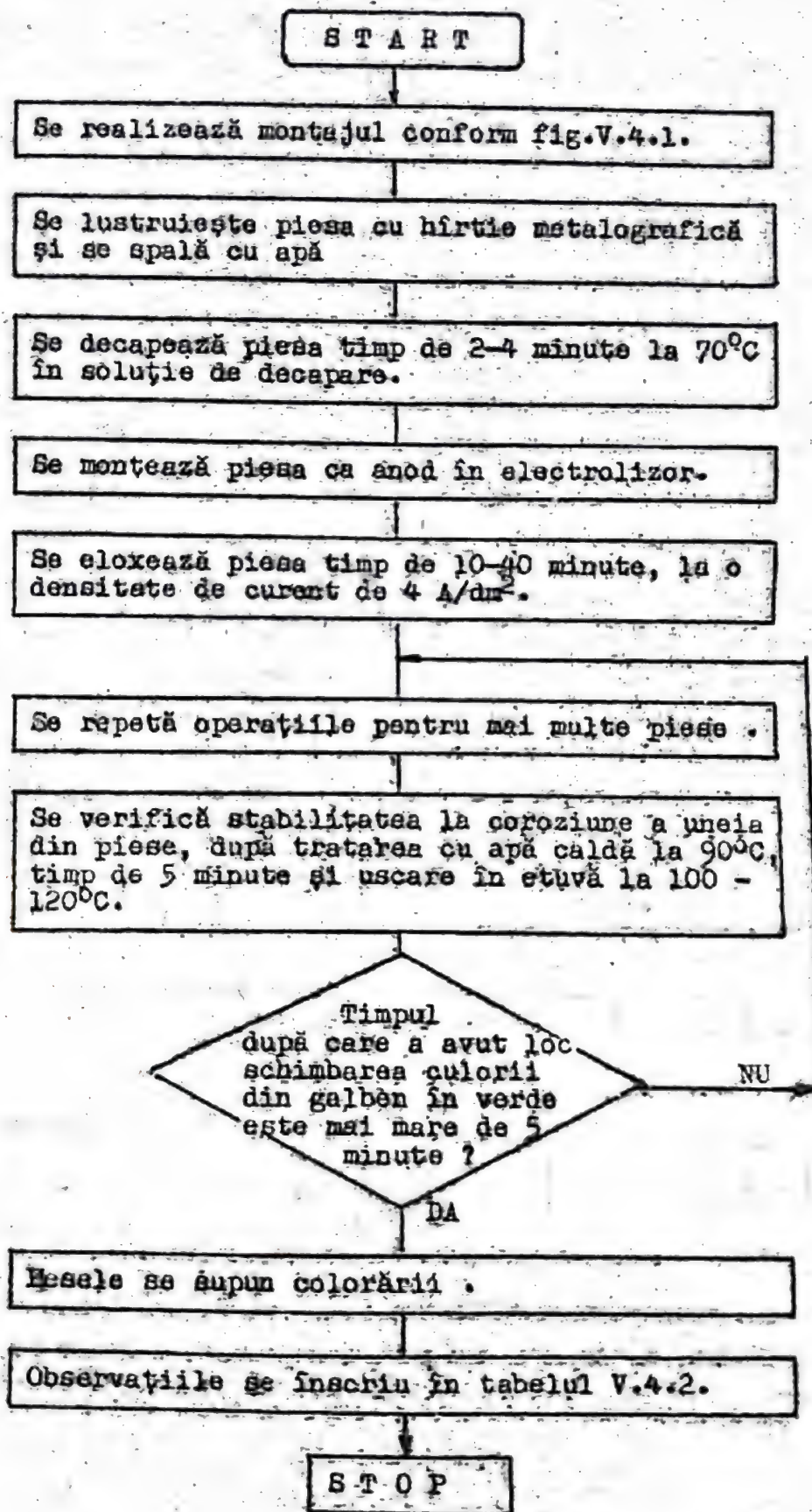
Soluții de coloranți anorganici pentru colorarea peliculelor de Al_2O_3 .

Nr. crt.	Soluția A		Soluția B		Culoarea
	Sarea	Conc., g/l	Sarea	Conc., g/l	
1.	$K_4[Fe(CN)_6]$	10-50	$FeCl_3$	10-100	albastru
2.	$K_4[Fe(CN)_6]$	10-50	$CuSO_4$	10-100	brun
3.	$Co(CH_3COO)_2$	50-100	$KMnO_4$	12-25	negru
4.	$K_2Cr_2O_7$	50-100	$Pb(CH_3COO)_2$	100-200	galben
5.	$Na_2S_2O_3$	10-50	$KMnO_4$	10-50	galben auriu

Modul de lucru. Lucrarea se efectuează prin realizarea operațiilor a căror succesiune este prezentată în schema V.4.1.

Schema V.4.1.

Eloxarea aluminiului



Tabelul V.4.2.

Date referitoare la eloxarea aluminiului

Nr. crt.	Piesa	Durata eloxării, min.	Stabilitatea la coroziune, min.	Culoarea	Nuanța
				Soluțiile	
1.					
2.					
3.					

V.5. Probleme rezolvate și nerezolvate

1. Să se calculeze echivalentul electrochimic (K) al cuprului.

Rezolvare: Avem nevoie de masa atomică a cuprului. $A_{Cu} = 64$.

Aplicând legile electrolizei putem scrie :

$$\begin{array}{rcl} 96500 \text{ C (1F)} & \dots\dots\dots & 1 \text{ echiv.g Cu (64/2 g)} \\ 1 \text{ C} & \dots\dots\dots & K \end{array}$$

$$K = \frac{\text{echiv.g.Cu}}{F}, \quad 0,3316 \cdot 10^{-3} \text{ g/C}.$$

2. Se dizolvă 0,48 g alamă (aliaj Cu-Zn) și se electrolizează soluția obținută. Pentru separarea cuprului se consumă 482,5 C.

Se cere : a - compoziția procentuală a aliajului;

b - cantitatea de electricitate Q consumată la separarea zincului.

Rezolvare:

$$\begin{array}{rcl} \text{a) } 1 \text{ F (96500 C)} & \dots\dots\dots & 1 \text{ echiv.g Cu (64/2 g)} \\ 482,5 \text{ C} & \dots\dots\dots & x \end{array}$$

$$x = 0,32 \text{ g Cu}$$

Cantitatea de zinc din probă fiind: $0,4 - 0,32 = 0,08 \text{ g}$

$$\% \text{ Cu} = \frac{0,32}{0,48} \cdot 100 = 66,66\%$$

$$\% \text{ Zn} = \frac{0,08}{0,48} \cdot 100 = 16,66\%$$

$$\text{sau } \% \text{ Zn} = 100 - \% \text{ Cu} = 33,33\%.$$

$$\begin{array}{rcl}
 \text{b) } 1 \text{ echiv. g Zn (65/2 g)} & \dots\dots\dots & 1 \text{ F (96500 C)} \\
 0,16 \text{ g Zn} & \dots\dots\dots & x \\
 \hline
 x & = & 475 \text{ C}
 \end{array}$$

3. Se electrolizează, la volum constant, 5 l $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ n/5, pînă cînd normalitatea scade la n/25, sub un curent de 10 A. Se cere: a) masa de cupru depus;

b) timpul de electroliză.

Rezolvare:

a) $M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 250$

Cantitatea sulfat cupru din 5 litri soluție n/5 :

$$\frac{250}{2} \cdot \frac{n}{5} \cdot 5 = 125 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}.$$

Cantitatea sulfat cupru din 5 litri soluție n/25 :

$$\frac{250}{2} \cdot \frac{n}{25} \cdot 5 = 25 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

$125 - 25 = 100 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ care conține

$$\frac{100 \cdot 64}{250} = 25,6 \text{ g Cu depus}$$

b) 1 echiv. g Cu (64/2 g) $\dots\dots\dots$ 1 F (26,8 A.h)

25,6 g Cu $\dots\dots\dots$ x

$$x = 21,4 \text{ A.h}$$

$$Q = I \cdot t \quad t = Q/I = 21,4/10 = 2,14 \text{ h.}$$

4. Să se calculeze volumul de gaz degajat la catod și anod, dacă se supune electrolizei apă acidulată cu acid sulfuric, la un curent de 10 A, timp de o oră la temperatura de 27°C și presiunea $97,0 \text{ kN/m}^2$.

Rezolvare: La trecerea unui Faraday prin soluția respectivă se degajă la catod $1/2$ moli H_2 și la anod $1/4$ moli O_2 , deci în total $3/4$ moli gaz amestec.

$$\frac{3600 \cdot 10}{96500} = 0,373 \text{ numărul de Faraday care trec prin soluție.}$$

$$\frac{3}{4} \cdot 0,373 = 0,28 \text{ mol (amestec } \text{O}_2 + \text{H}_2)$$

Volumul la 97 kN/m^2 și 27°C este :

$$V = \frac{0,28 \cdot 8,34300}{97000} = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 7,2 \text{ litri}$$

Probleme nerozolvate

1. Să se calculeze timpul cit trebuie să treacă un curent de 10 A printr-un electrolizor cu soluție acidă pentru a umple cu hidrogen un balon de 1 m^3 sub presiunea de 1000 mm Hg la temperatura de 27°C .

R: 286 ore

2. Pentru depunerea unui strat de argint pe cupru metalic este necesară o cantitate de 2,5 g argint. Folosind la electroliză un anod de argint cufundat într-o baie de argintare, iar la catod obiectul de cupru ce trebuie argintat timp de 10 minute, se cere :

a) Să se scrie reacțiile ce se petrec la electrozi;

b) Care sînt reacțiile care se petrec pe un anod inert și pe catod în timpul electrolizei ?

c) Dacă în acest timp se folosește un curent de 4,5 A, care este randamentul de curent ?

R.: c) 82,5%

3. Care este cantitatea de NaOH care rezultă la electroliza unei soluții de NaCl cu catod de mercur, supusă unui curent de 7A timp de 15 minute. Randamentul de curent al electrolizei fiind de 80.%. .

R: 2,086 g NaOH

4. O probă de oțel feros, cu suprafață de 35 cm^2 și o masă de 26,24 g se introduce într-o soluție de acid sulfuric. După 120 minute masa probei scade la 25,88 g. Să se calculeze viteza de coroziune în $\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$.

R: $51 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$

5. La imersia unei bucăți de fier într-o soluție de HCl, s-a constatat că după 10 minute, s-au degajat $20 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$, măsurați în condiții normale. Suprafața piesei fiind de $0,008 \text{ m}^2$, să se calculeze viteza de coroziune.

R: $38,46 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$

Capitolul VI

COMPUSI MACROMOLECULARI

După cum indică însăși denumirea lor, compuşii macromoleculari sau polimerii sînt alcătuiţi din molecule uriase, denumite macromolecule. Termenul de polimer provine de la cuvintele greceşti poli (mult) şi meros (parte). Moleculele acestor substanţe sînt formate din sute sau mii de unităţi structurale identice, numite meri. Aceştia sînt grupări de atomi bi- sau polivalente, unite prin legături covalente. Natura merilor diferenţiază tipurile de polimeri.

Numărul merilor dintr-o macromoleculă se exprimă prin gradul de polimerizare (n) care se determină prin relaţia :

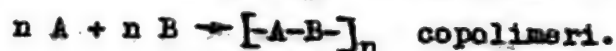
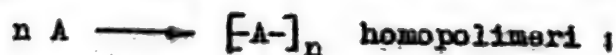
$$n = M/m,$$

în care: M este masa moleculară a polimerului;

m - masa unităţii structurale.

Seria de molecule stabile, în care termenii diferă doar prin gradul de polimerizare, poartă numele de serie polimer omologă. Primul termen din serie se numeşte monomer, următorii termeni se numesc oligomeri, numele de polimer fiind rezervat pentru termenii superiori cu caracter macromolecular. Creşterea gradului de polimerizare duce, într-un anumit domeniu al dimensiunilor moleculare, la un salt calitativ, la apariţia unor proprietăţi deosebite, necunoscute la substanţele cu molecule mici. De obicei, acest salt calitativ care marchează trecerea în domeniul macromolecular apare la mase moleculare de cca $10^3 - 10^4$ u.a.m., zona limită fiind în funcţie de natura merului.

În alcătuirea compuşilor macromoleculari pot intra meri ai aceluiaşi monomer (A), în acest caz obţinîndu-se homopolimeri sau pot intra meri ai unor monomeri diferiţi (A şi B), în care caz se obţin copolimeri :



Polimerii și copolimerii obținuți pot avea structuri macromoleculare liniare (filiforme), ramificate și reticulate (tridimensionale), fig. VI.1. Macromoleculele liniare au forma unui lanț lung, lungimea lor depășind cu mult mărimea secțiunii transversale. Macromoleculele ramificate conțin pe catenă polimerică lanțuri laterale, iar macromoleculele reticulate sunt formate din catene liniare unite prin punți transversale scurte.

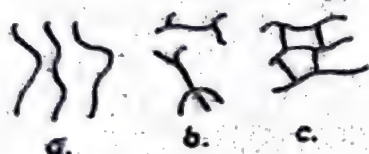


Fig.VI.1. Macromoleculele :

- a - liniare;
- b - ramificate;
- c - reticulate.

La sinteza unui polimer rezultă un amestec de macromolecule de aceeași natură, dar care se deosebesc prin mărimea catenei, deci prin gradul de polimerizare. Din această cauză masa moleculară și gradul de polimerizare ale unui compus macromolecular reprezintă valori medii, în practică folosindu-se noțiunile de masă moleculară medie și grad de polimerizare mediu.

În funcție de structura compuşilor macromoleculari, starea fizică a acestora poate fi amorfă și cristalină.

Polimerii cu structură amorfă, în funcție de temperatură, se pot afla în trei stări fizice : stare sticloasă (vitroasă), stare înalt elastică și stare fluidă viscoasă. Trecerea de la o astfel de stare fizică la alta (transformare de ordinul II) se produce într-un interval de temperatură și nu la o temperatură fixă, așa cum se produce transformarea stărilor de agregare (transformare de ordinul I). Trecerea polimerului din stare vitroasă în stare înalt elastică are loc într-un interval de temperatură care se numește temperatură de vitrifiere (T_v), iar cel în care se produce trecerea polimerului din stare înalt elastică în stare fluidă viscoasă se produce într-un interval de temperatură care poartă denumirea de temperatură de curgere (T_{ou}). Trecerea polimerilor dintr-o stare fizică în alta este însoțită de o variație lentă a volumului acestora, fig. VI.2.

Starea cristalină a polimerilor prezintă anumite particularități. Există polimeri care sînt cristalizați parțial, conținînd domenii cristaline, denumite cristalite, coexistînd cu domeniile amorfă. În condiții speciale de cristalizare s-au obținut însă și

monocristale de polimeri. Polimerii cristalini se topesc peste o anumită temperatură. Trecerea din stare cristalină în starea fluidă viscoasă se face într-un interval îngust de temperatură denumit temperatură de topire (T_f) și este însoțită de o variație bruscă a volumului, fig. VI.3.

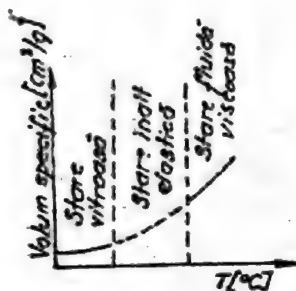


Fig. VI.2. Variația volumului cu temperatura în cazul polimerilor amorfi.

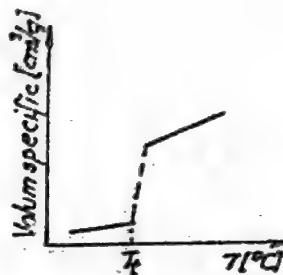


Fig. VI.3. Variația cu temperatura a volumului în cazul unui polimer cristalin.

Polimerii caracterizați printr-o succesiune regulată a unităților structurale în lanțuri polimerice, denumiți polimeri stereoregulați, au o mare capacitate de cristalizare. Gradul de cristalizare poate fi mărit dacă polimerii se supun unor forțe externe care să determine în polimerii respectivi orientări și restructurări moleculare. Un procedeu frecvent pentru creșterea gradului de cristalizare constă în încălzirea polimerului, urmată de întinderea și răcirea bruscă a acestuia. Polimerul dobîndește, în urma acestui tratament, calități termo-mecanice mai bune, iar cristalele formate se topesc la temperaturi mai mari decît cristalele acelorași polimeri care sînt încălziți și răciți fără a mai fi tensionați mecanic.

Pentru sistematizarea compuşilor macromoleculari se folosesc mai multe criterii dintre care însă, nici unul nu a fost acceptat ca bază a unui sistem internațional de clasificare. După proprietăți și utilizări ei pot fi grupați în: fire și fibre chimice, mase plastice și cauciucuri.

Structurile moleculare diferite ale polimerilor și gama largă de compozite polimerice (amestecuri ale polimerilor cu diferite ingrediente) conferă acestora proprietăți dintre cele mai variate.

Datorită proprietăților specifice ale polimerilor sfera de aplicații ale acestora în industria construcțiilor de mașini, în industria mijloacelor aerospațiale, în agricultură, în industria bunurilor de consum, este în continuă creștere. În aceste aplicații produsele de polimeri înlocuiesc unele materiale tradiționale sau preiau o parte din principalele utilizări ale acestora (înlocuitori ai metalelor, lemnului, plutei, ai textilelor etc.).

Pentru utilizarea în tehnică a compozitelor polimerice, acestea trebuie să fie prelucrate sau să îndeplinească anumite proprietăți. În capitolul de față, vom prezenta :

- determinarea rezistențelor maselor plastice la acțiunea agenților chimici;
- metalizarea maselor plastice;
- determinarea gradului de gonflare a cauciucului.

- Lucrarea VI.1.

Determinarea rezistenței maselor plastice la acțiunea agenților chimici

În scopul cunoașterii comportării în exploatare a produselor din mase plastice, ce vin în contact cu diferite substanțe chimice, se recurge la determinarea rezistenței lor față de unii agenți chimici uzuali^{și} față de apă. Testarea constă în imersarea probelor de masă și de dimensiuni cunoscute, în diferiți agenți chimici lichizi sau în apă, o anumită perioadă de timp, urmată de măsurarea fie a variației masei, fie de variația dimensiunilor acestora. Metoda se aplică tuturor produselor din materiale plastice obținute prin operația de formare, extrudare, turnare, laminare etc., produselor flexibile și rigide, plăcilor, țevilor și barelor a căror grosime nu este mai mică de 0,1 mm. Această metodă se recomandă în special pentru determinarea pierderilor de plastifianti și a altor componente extractabile din materiale plastice, când acestea sînt imersate în produse chimice.

Pentru a obține informații asupra comportării anumitor tipuri de materiale plastice față de diferite grupe de agenți chimici se recomandă testarea acestora în următorii reactivi chimici uzuali, tab. VI.1.

Probele din materialele de testat au forme diferite, funcție de operația de prelucrare a acestora. Astfel, în cazul materialelor de formare, acestea au formă de disc, cu diametrul $50 \pm 0,1$ mm, din

materialele de extrudare, cu forma de disc cu diametrul de 50 ± 1 mm și grosimea de $3 \pm 0,2$ mm, din foi în formă de pătrat cu latura de 50 ± 1 mm și grosimea egală cu a foi, din bare cu lungimea de 50 ± 1 mm, din țevi cu lungimea de 50 ± 1 mm. Materialul folosit la confecționarea probelor poate fi: polistiren, polietilenă, celofan etc.

Tabelul VI.1.

Agenții chimici uzuali folosiți la cercetarea rezistenței chimice a materialelor plastice.

Agentul chimic	Conc., %	Agentul chimic	Conc., %
Acid sulfuric	3	Acetat de etil	10
Acid sulfuric	30	Alcool etilic	50
Acid clorhidric	10	Alcool etilic	96
Acid clorhidric	32	Dicloretilenă	100
Acid azotic	10	Tetraclorură de carbon	100
Acid azotic	40		
Acid acetic glacial	100	Toluen	100
Acid lactic	10	Fenol	5
Hidroxid de Na	1	Petrol lampant	
Hidroxid de Na	10	Benzină de avion metilată	
Clorură de sodiu	10	Gazolină	
Acetonă	100	Ulei de transformator	

Pentru a se compara rezultatele, trebuie să se utilizeze probe cu dimensiuni identice.

În cele ce urmează se vor descrie metodele de testare a rezistenței unor materiale plastice față de ulei și benzină, stabilitatea materialelor plastice față de acid clorhidric și hidroxid de sodiu, precum și absorbția de apă.

A. Rezistența materialelor plastice la ulei și benzină

Rezistența la ulei și benzină se determină ținând probele din material plastic, timp de 24 ore, în benzină și ulei mineral. Se calculează rezistența față de ulei și benzină, ținând cont de relația :

$$\Delta m = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100 \% \quad (1)$$

unde: Δm - schimbarea de masă după imersie ;

m_2 - masa probei după imersie;

m_1 - masa probei înainte de imersie.

B. Stabilitatea materialelor plastice față de HCl și NaOH.

Rezistența materialelor plastice la agenții chimici depinde și de concentrația și de temperatura agenților.

Aprecierea stabilității față de HCl și NaOH se face ținând probele de material plastic, un anumit interval de timp și la anumite temperaturi, în substanțele respective. Stabilitatea chimică se determină prin diferența dintre masa probei înainte și după tratare.

Stabilitatea chimică se calculează după relația (1).

Ca rezultat se ia media aritmetică a celor două determinări.

Rezultatul cu semnul plus indică o creștere a masei probei de material plastic, iar rezultatul cu semnul minus, o pierdere a masei epruvetei.

C. Absorbția de apă. Materialele plastice absorb apa și datorită imbibării, își măresc volumul și greutatea. Absorbția de apă a materialelor plastice se determină ținând o probă în apă distilată la o temperatură dată, o anumită perioadă de timp.

Absorbția de apă se determină pe baza aceleiași relații de mai sus (1).

Rezultatele obținute se înscriu în tabelele A, B și C.

Tabelul A. Rezistența la ulei și benzină.

Nr. crt.	Material testat	Ulei			Benzină			Obs.
		m_1	m_2	$\Delta m, \%$	m_1	m_2	$\Delta m, \%$	

Tabelul B. Stabilitatea la acțiunea acidului clorhidric și a hidroxidului de sodiu.

Nr. crt.	Material testat	NaOH 10%			HCl 10 %			Obs.
		m_1	m_2	$\Delta m, \%$	m_1	m_2	$\Delta m, \%$	

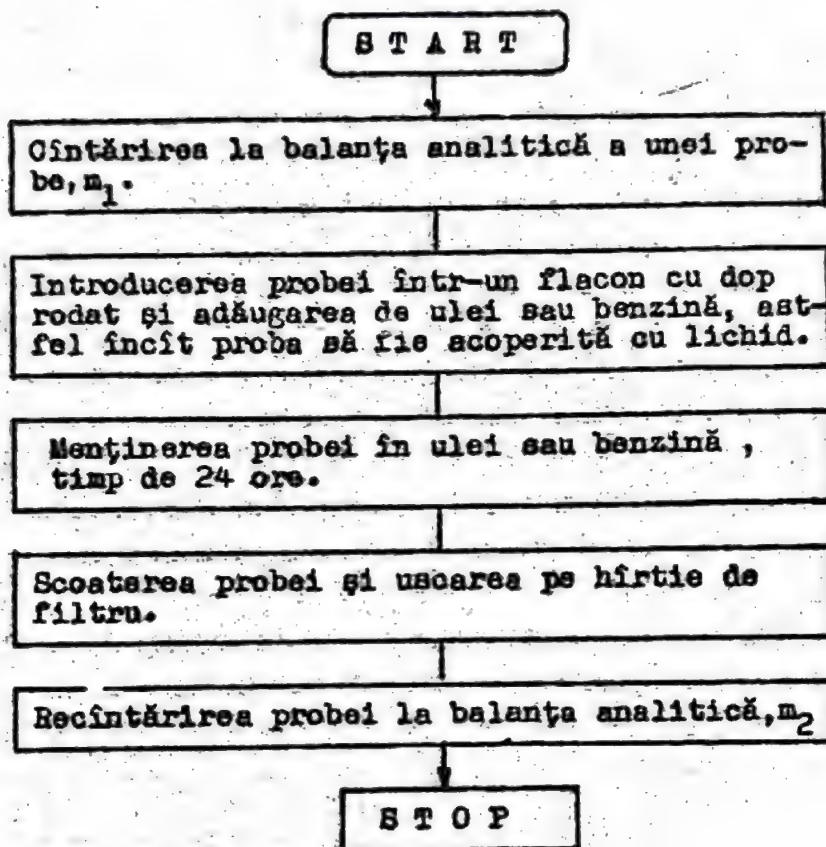
Tabelul C. Absorbția de apă

Nr. crt.	Material testat	m_1	m_2	$\Delta m, \%$	Obs.

Modul de lucru cuprinde operațiile indicate în schemele VI.1.

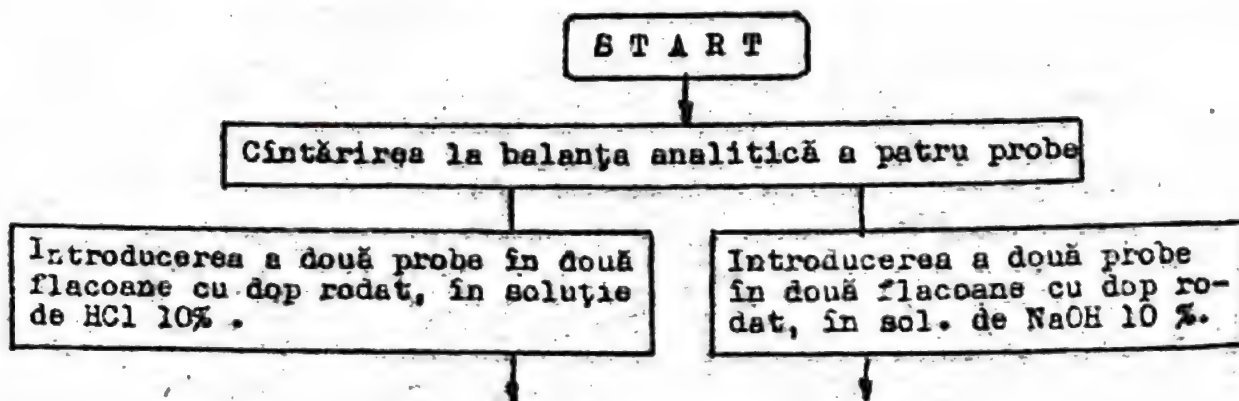
Schema VI.1.

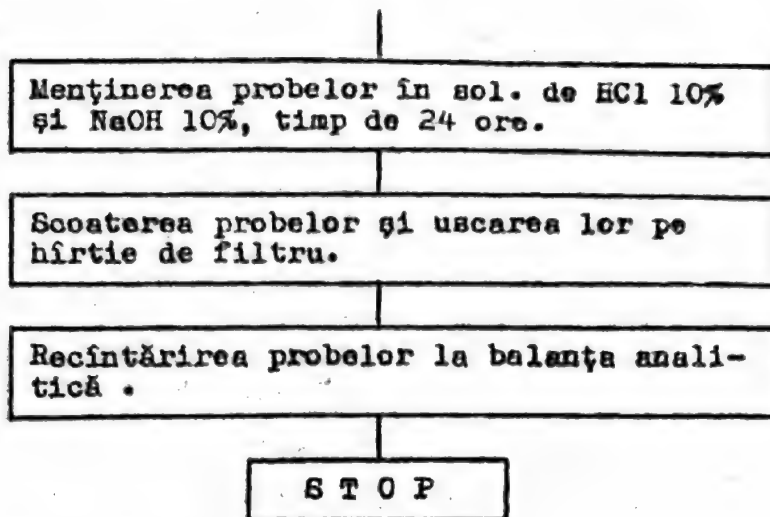
Determinarea rezistenței materialelor plastice la ulei și benzină.



Schema VI.2.

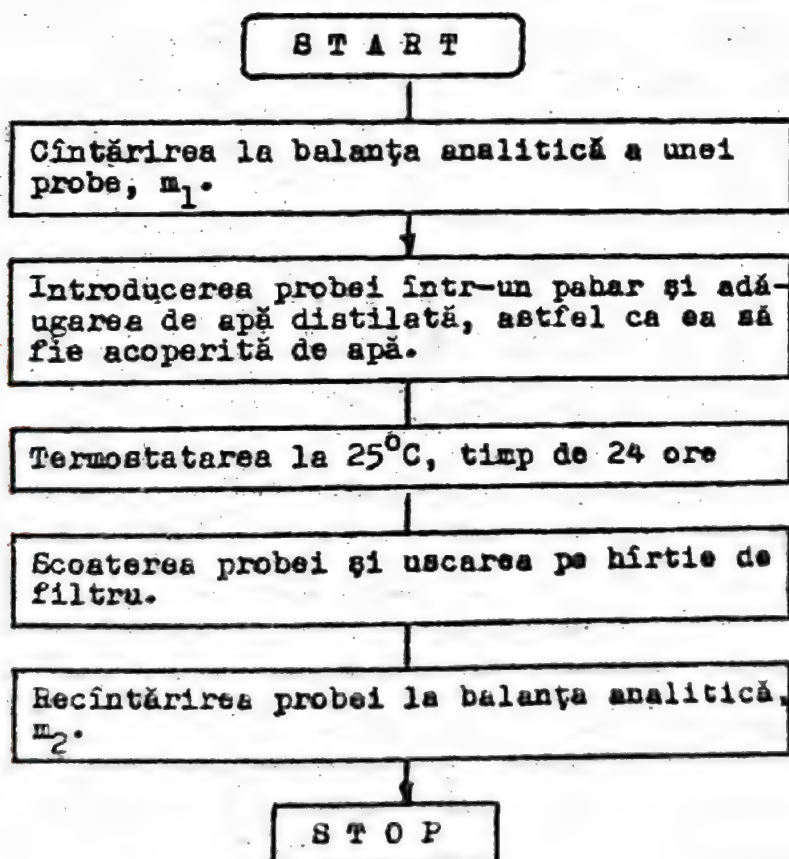
Determinarea stabilității materialelor plastice față de HCl și NaOH.





Schema VI.3.

Determinarea absorbției de apă



Lucrarea VI.2.

Metalizarea maselor plastice

Necesitatea reducerii consumului de metale în diferite domenii ale producției materiale a determinat înlocuirea acestora cu alte materiale cu proprietăți asemănătoare în care scop au fost folosite într-o mare măsură compozitele polimerice denumite mase plastice.

Inlocuirea metalelor cu diferite mase plastice s-a lovit însă de un impediment, care la prima vedere părea fără însemnătate, aspectul diferit dintre cele două materiale. S-a constatat însă, în foarte scurtă vreme, că aspectul juca un rol la fel de însemnat ca și materia primă însăși și astfel a apărut necesitatea unor "camuflaje" ale maselor plastice prin metalizare. Cercetările privind metalizarea maselor plastice începute între anii 1940 - 1941, după încetarea războiului înregistrând o scădere, au fost reluate cu o intensitate sporită după 1960, când au început să se producă și băi galvanice lucioase stabile, care au permis depunerea unor straturi lucioase de metal pe masele plastice.

În prezent prin metalizarea maselor plastice se urmărește să se realizeze: mărirea rezistenței la deformare; obținerea unui aspect corespunzător; sporirea durității și mărirea domeniului de temperatură în care pot fi folosite compozitele polimerice respective.

În tabelul de mai jos se indică modificarea rezistenței la temperatură a unor mase plastice nemetalizate și metalizate.

Materialul	Temperatura, °C		Creșterea rezistenței, %
	nemetalizat	metalizat	
fenol-formaldehidă	127	254	88,5
polistiren	77	113	38,9
metacrilat de metil	67	122	61,3
melamin-formaldehidă	132	210	51,8
policlorură de vinil	77	110	35



La nivelul actual tehnologic, procedeele de metalizare a maselor plastice se pot grupa în trei categorii distincte :

- metalizarea chimică și electrochimică;
- metalizarea în vid;
- metalizarea prin pulverizare.

În cazul maselor plastice bune conducătoare de electricitate depunerea de metal pe suprafață acestora constituie un proces obișnuit galvanotehnic, întrucât conductibilizarea acestora se face chiar la prepararea și fabricarea lor prin introducerea în compoziție a unor substanțe bune conducătoare de electricitate.

Pentru masele plastice care nu sînt bune conducătoare de electricitate, în general tehnologia de metalizare a acestora implică următoarele grupe de operații tehnologice :

1. asperizarea suprafeței masei plastice (chimică sau mecanică);
2. Sensibilizarea suprafeței materialului plastic;
3. activarea suprafeței sensibilizate;
4. conductibilizarea suprafeței materialului plastic, pe cale chimică, prin reducere sau depunere de lacuri conductibile precum și prin depunerea unor metale în vid;
5. depunerea electrochimică propriu-zisă a metalului pe suprafața conductibilizată (nichelare, cromare, alămiră, argintare, cuprare, cromare).

În lucrarea ce urmează să fie executată se vor aborda problemele practice privind metalizarea prin procedee chimice și electrochimice a maselor plastice care nu prezintă conductibilitate electrică cum ar fi acrilonitril-butadien-stirenul (ABS).

Nichelarea acrilonitril-butadien-stirenul (ABS)

Reprezentînd conductibilitate electrică acrilonitril-butadien-stirenul (ABS) se metalizează prin metode chimice, urmate de depuneri pe cale electrochimică (galvanotehnică).

Instalația de laborator pentru metalizarea maselor plastice (fig.VI.4) este alcătuită din vase de reacție, dintre care unul este prevăzut cu încălzire termostată, precum și din vase de spălare a pieselor, necesare după fiecare operație efectuată.

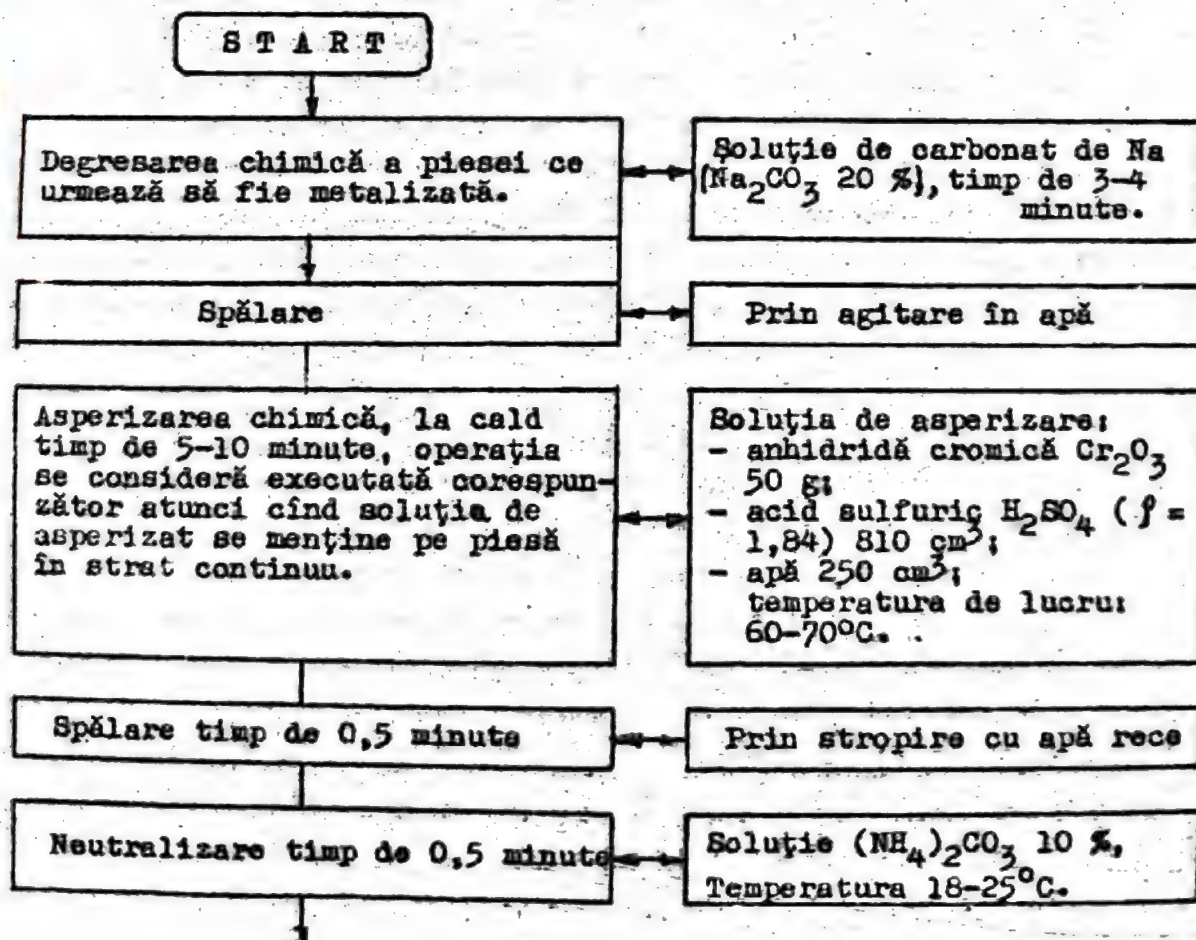
În cazul în care instalația nu este funcționabilă operațiile pentru metalizare pot fi executate în pahare cilindrice (Berzelius).

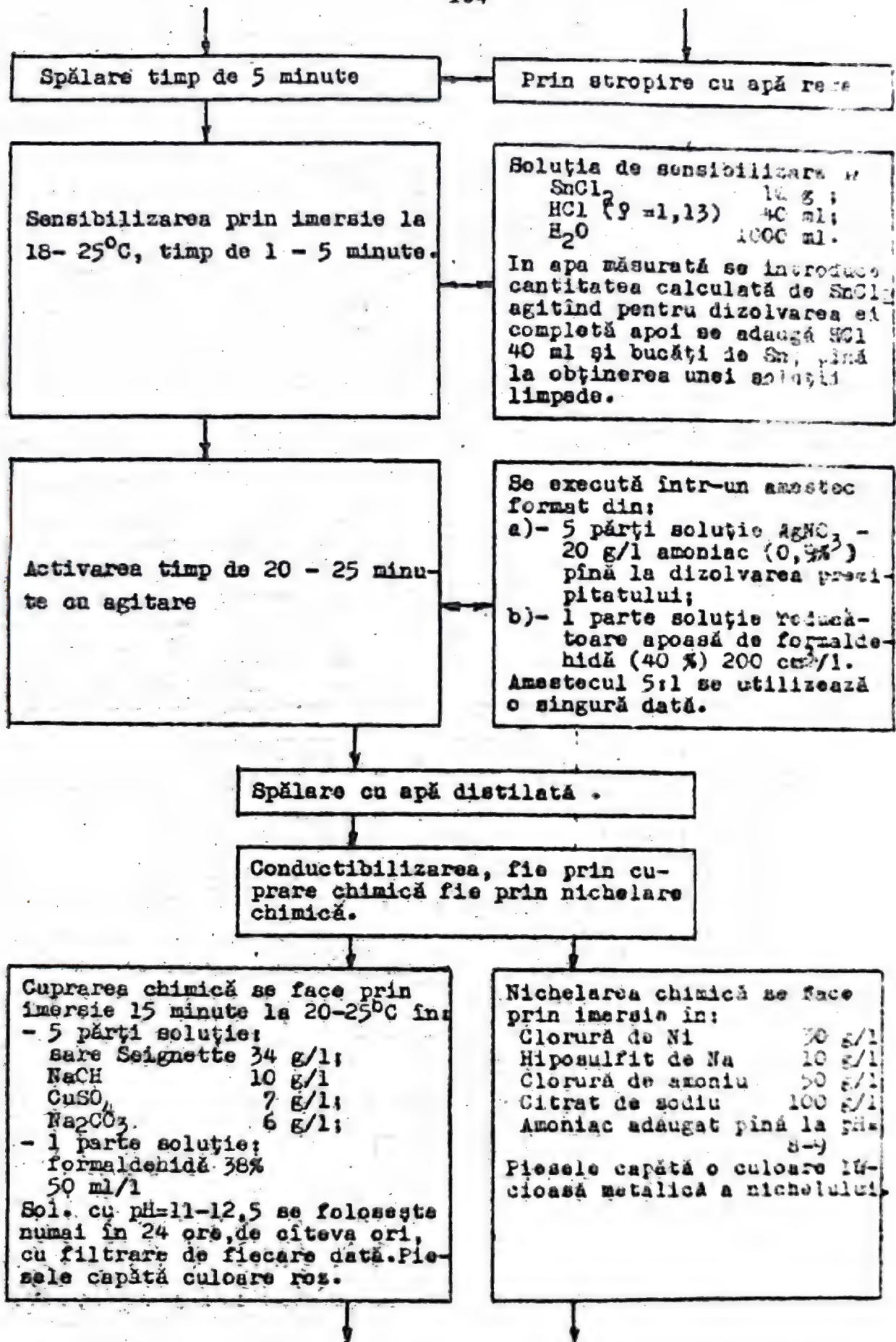


Fig.VI. 4. Instalație de laborator pentru metalizat
mase plastice.

1-cuvă pentru asperizare; 2-cuve pentru sensibi-
lizare; activare și conductibilizare; 3-cuve de
spălare; 4-comutator pentru încălzire; 5-becuri
de semnalizare; 6-robinete pentru golire.

Modul de lucru. Pentru metalizarea acrilonitril-butadien-
stirenului se vor efectua în laborator operațiile conform schemei
de mai jos.





Spălare cu multă apă rece

Uscare în etuvă la 70-80°C,
timp de 10 - 15 minute.

Cuprarea electrochimică acidă
se face în celulă Hull, cu so-
luție :

CuSO_4 250 g/l

H_2SO_4 conc. 50 g/l

Tiourae 0,01 g/l

-Temperatura 18-25°C

-Bara catodică în mișcare cu
 $v = 2$ m/min.

-Anozi cu Cu electrolitic;

-Densitate de curent: 1-3 A/dm²

-Tensiunea: 2-2,5 V;

-Timp de imersie: 10-15 minute;

Piese devin colorate în roz
lucios.

Nichelarea electrochimică
se face în celulă Hull, cu
soluțiile:

NiSO_4 300 g/l

NiCl_2 60 g/l

HBO_3 60 g/l

cumarină 1 g/l

p-toluensulfonamidă 2 g/l

lauril sulfat de Na 0,5 g/l

formol 0,5 cm³/l

-pH= 3,5 (pentru corecție
se folosește după caz

H_2SO_4 sau NiCO_3).

-Temperatura 40-45°C;

-Dc = 3-10 A/dm²;

-Bara catodică în mișcare
5-6 m/minut.

-Timp de imersie 10-20 min.

Spălare cu apă distilată

Pasivare prin imersie timp de
0,5 minute într-o soluție de
 HNO_3 2 %.

Spălare în apă caldă, 50-60°C,
timp de 0,5 minute.

Uscare timp de 5-10 minute în
etuvă la 70 - 80°C

STOP

Rezultatele experimentale obținute la metalizarea ABS și unele aprecieri asupra calității stratului depus, vor fi prezentate într-un tabel, conform modelului :

Proba	Operația efectuată	Calitatea stratului depus
-------	--------------------	---------------------------

Prelucrarea prin metalizare se poate aplica la: poliesteri, ABS, polistiren, polialchena, rășini epoxi, polimeri fluorurați, polietenă, poliamidă și materiale celulozice.

Lucrarea VI.3.

Determinarea gradului de gonflare a cauciucului

Dizolvarea compuşilor macromoleculari este însoțită de fenomene caracteristice care nu apar în cazul formării soluțiilor obișnuite.

Ea are loc în două etape : gonflarea și dizolvarea propriu-zisă.

La contactul unui compus macromolecular cu un solvent organic, moleculele mici ale acestuia pătrund în spațiile libere dintre catenele polimere. Apare astfel o presiune care tinde să împartăze macromoleculele și să micșoreze sau să anuleze forțele intermoleculare. Faza aceasta a procesului de dizolvare se numește gonflare și este caracterizată printr-o creștere de volum și în greutate a polimerului. În continuare, prin interacțiunea polimer-solvent sistemul eterogen poate trece în sistem omogen monofazic, adică soluție reală. Faza de formare a unei soluții adevărate, lipsește la compuşii macromoleculari tridimensionali unde forțele intermoleculare sînt prea mari pentru a putea fi învinse .

Gradul de gonflare (β) a unui compus macromolecular exprimă cantitatea de lichid, în gram, absorbită la o anumită temperatură de un gram de produs.

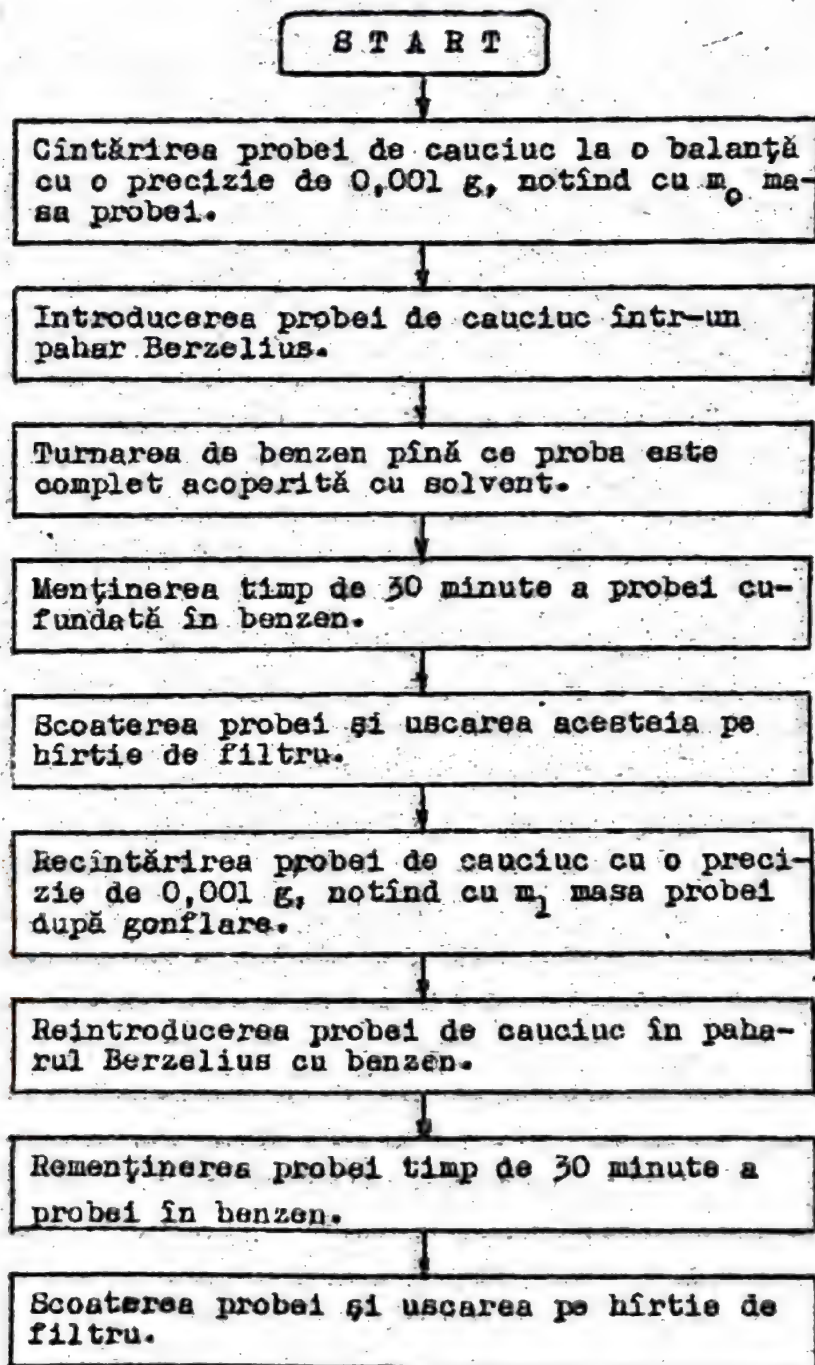
$$\beta = \frac{m_1 - m_0}{m_0}$$

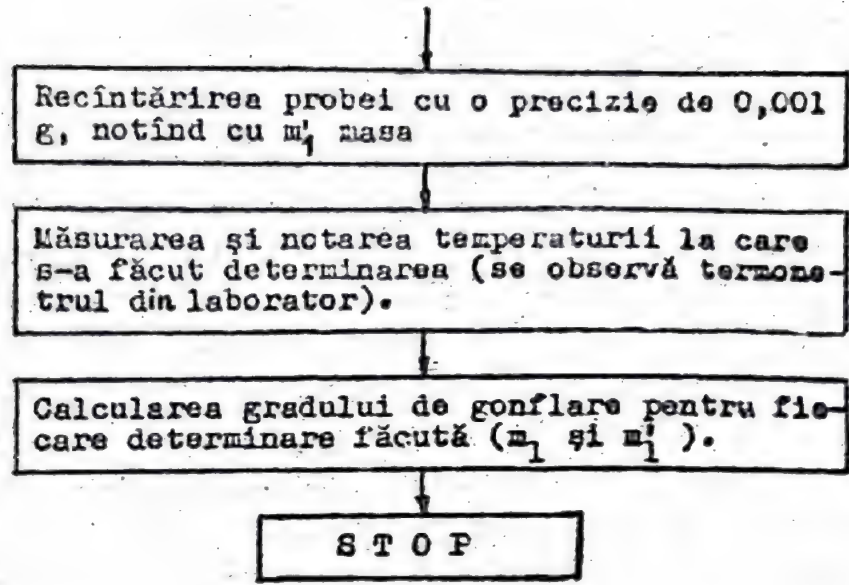
unde: m_0 - masa inițială a probei de polimer, și
 m_1 - masa probei de polimer după gonflare, g.

Intrucît gradul de gonflare depinde de temperatură, se va indica totdeauna și temperatura la care s-a făcut experiența.

În lucrarea ce se va executa, se va determina practic gradul de gonflare a cauciucului în benzen.

Modul de lucru. Pentru efectuarea lucrării se vor executa operațiile conform schemei de mai jos :





Calculul gradului de gonflare se face folosind relația menționată în prima parte a lucrării. Se vor utiliza pentru calcule masa inițială a probei și masele finale m_1 și m_1^i etc. determinate după timpi diferiți de gonflare.

Rezultatele obținute vor fi prezentate sub formă de tabel, conform modelului de mai jos :

Proba	Solvent	m_0 , g	m_1 , g	m_1^i , g	Durata det., min.	Temperatura de lucru, °C	Grad de gon- flare , (β_1, β_2)

Probleme propuse

1. Să se calculeze gradul mediu de polimerizare al unei policloruri de vinil dacă masa sa moleculară medie este de 312500.

R: 5000

2. Să se calculeze masa moleculară medie a unei polietene având gradul mediu de polimerizare egal cu 4500.

R: 126000

3. Prin polimerizarea etenei la 1500 atm. se obține polietena cu masa moleculară 42000. Să se calculeze gradul mediu de polimerizare și cantitatea de etenă necesară pentru fabricarea a 200 t polimer, știind că 10% din etena introdusă în reacție nu polimerizează.

R: 1500; 222,2 t.

4. Pentru stabilirea gradului mediu de polimerizare al poli-propenei se ia o cantitate de polimer și se bromurează dublele legături. Produsul bromurat conține 0,381 % brom. Să se calculeze masa moleculară și gradul mediu de polimerizare al polimerului.

R: 42000; 1000.

5. Se fabrică cauciuc butadien- α -metilstirenic cu un conținut de 63,9% butadienă și 36,1% α -metilstiren. Care va fi raportul molar între cei doi monomeri.

R: 4

6. Dacă gradul mediu de polimerizare al copolimerului butadienă- α -metilstiren este 1200, iar raportul molar de 3, care va fi masa moleculară medie a cauciucului ?

R: 84000

7. Dehidrogenarea catalitică a izopentanului, în două trepte, cu formarea de izopren are loc la temperatura de 500°C. Randamentul în izopren este de 46% raportat la izopentan. Polimerizarea izoprenului pentru obținerea cauciucului sintetic poliizoprenic are loc în prezență de catalizatori Ziegler-Natta $[Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4]$. În aceste condiții se obține un cauciuc cu proprietăți similare cu ale cauciucului natural. Să se calculeze cantitatea de cauciuc ce se va obține din 1000 t izopentan, știind că avem un consum specific de izopren pe tona de cauciuc de 1,02 t. Gradul de polimerizare fiind de 1470, care va fi masa moleculară a cauciucului poliizoprenic ?

R: 425,88 t; 99960.



Capitolul VII

COMBUSTIBILI

Combustibilii sînt substanțe care, în urma unor reacții chimice de ardere, sau în urma unor reacții nucleare, produc o cantitate apreciabilă de căldură. După natura reacțiilor în urma cărora se generează căldura, combustibilii industriali se împart în două grupe: chimici și nucleari. La combustibilii chimici, cărbuni, țiței, gaze combustibile naturale sau artificiale, căldura se degajă în urma unor reacții chimice, iar la combustibilii nucleari, uraniu, plutoniu etc., căldura este generată în urma unor reacții de fisiune nucleară.

Combustibilii chimici industriali au o compoziție foarte variată. Indiferent de originea și de starea lor de agregare, ei sînt formați din diverse combinații ale elementelor carbon, hidrogen, sulf, oxigen și azot. În tabelul VII.1. se indică compoziția aproximativă și puterea calorică a cîtorva combustibili solizi.

Tabelul VII.1. Compoziția chimică și puterea calorică a unor combustibili solizi.

Denumirea combustibilului	Compoziția chimică, %						Puterea calorică inf.med. Kcal/kg
	C	H	O+H	S	Ce-nașă	Umidi-tate	
Lemn de conifere	51,0	6,20	42,0	-	1,0	3,0	2.480
Lemn de foioase	50,0	6,15	43,2	-	1,0	3,0	2.885
Turbă	50-60	4,5-5,8	30-39	-	7,0	28	3.500
Lignit	68-70	4-5	-	0,5-1	19-21	13-18	3.700
Antracit	80-90	0,5-3	1-4	-	8-9	2-5	6.800

Pentru caracterizarea tehnică a unui combustibil solid, în afară de compoziția elementară, se arată proporția de masă uscată, masă organică, masă combustibilă, componența minerală și umiditatea, fig. VII.1.

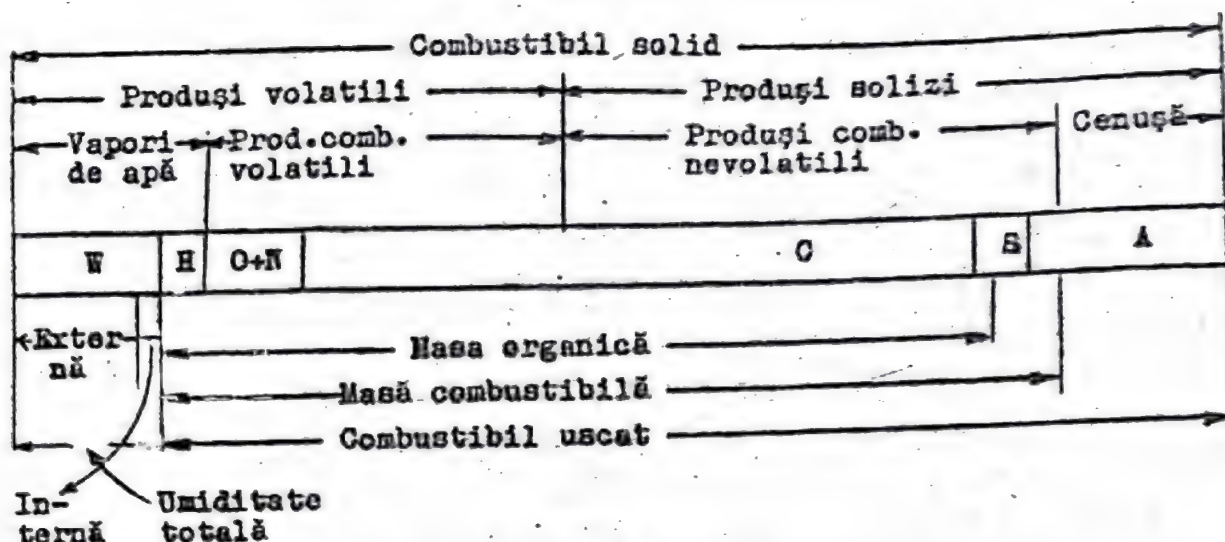


Fig. VII.1. Diagrama compoziției combustibilului solid.

- Compoziția elementară, % .

Toată partea solidă a combustibilului minus umiditatea alcătuiește masa uscată. Masa organică este alcătuită din elementele carbon, hidrogen, oxigen, azot și o parte din sulf. Masa combustibilă include masa organică și sulful combustibil care intră în compoziția părții minerale. Partea minerală este alcătuită din siliciți alcalini și alcalino-pământoși, sulfati, sulfuri etc., și alcătuiește componentul necombustibil (cu excepția sulfurilor). La ardere, partea minerală a combustibilului trece aproape în întregime, în cenușă.

Combustibilii lichizi cei mai folosiți în practică constau din amestecuri de hidrocarburi cu număr diferit de atomi de carbon în moleculă, cu limite de distilare destul de largi. Aceștia se obțin prin distilarea fracționată a țițeiului și sînt: benzina, lampantul, motorina și păcura. Pentru a obține cantități mai mari de combustibili lichizi ușori, de tipul benzinei, fracțiunile grele de țiței se supun cracării.

Combustibilii gazoși, amestecuri de gaze combustibile și gaze necombustibile, au o compoziție foarte variată, funcție de originea lor.

De exemplu, gazele naturale conțin în principal metan, conținutul său ajungînd pînă la 99,8 % iar gazele combustibile artificiale constau din CO , H_2 , CH_4 , alte hidrocarburi, H_2S (compozenți combustibili) și CO_2 , O_2 , N_2 (compozenți necombustibili).

În tabelul VII.2 se prezintă compoziția medie a amestecurilor

gazoase combustibile întâlnite frecvent în practică, alături de puterea lor calorică.

Tabelul VII.2. Compoziția chimică medie și puterea calorică a unor combustibili gazoși

Denumirea combustibilului	Conținutul de gaze combustibile și necombustibile, % vol.							Puterea calorică inf.med. Kcal/N·m ³
	CO	H ₂	CH ₄	C _m H _n	O ₂	CO ₂	N ₂	
Gas natural	-	-	99,4	-	-	0,2	0,4	8.400
Gas de sondă	-	-	15-50	67-70	-	3-4	1-2	8.500
Gas de cocserie	7,5	58	25	2,0	1,0	2,4	3,9	4.000
Gas de apă	40,5	48,7	0,8-3	-	0,3	0,6	2,9	2.350
Gas de furnal	28	2,7	0,3	-	-	10,5	58,5	950
Gas de iluminat	7	48	35	5	-	5	2	5.000

Lucrările practice din acest capitol se referă la principalele caracteristici tehnice ale combustibililor solizi, lichizi și gazoși, adică putere calorică, densitate, punct de anilină, indice Diesel, punct de inflamabilitate etc.

Lucrarea VII.1.

DETERMINAREA PUTERII CALORICE A COMBUSTIBILILOR SOLIDI.

Scopul lucrării. Însușirea tehnicii de lucru cu un calorimetru în care proba se supune arderii în atmosferă de oxigen sub presiune și corelarea datelor obținute cu natura combustibilului solid cercetat.

Definiție și relații de calcul. Principiul indicator după care se apreciază valoarea energetică a unui combustibil este puterea calorică. Prin putere calorică se înțelege cantitatea de căldură, în KJ sau în Kcal, care rezultă la arderea completă a unei unități de combustibil. În cazul combustibililor solizi, unitatea este kilogramul, iar în cazul celor gazoși, unitatea este metrul cub normal.

Intrucît majoritatea combustibililor conțin umiditate și hidrogen care prin ardere formează apă, cantitatea de căldură rezultată prin ardere, depinde de starea de agregare în care se găsește final apa. Datorită acestui fapt, deosebin două valori ale acestui indicator: puterea calorică superioară (P_g) cînd umiditatea și apa rezultată prin arderea hidrogenului se găsește în fază lichidă și puterea calorică inferioară (P_i) cînd apa rezultată este în stare de vapori.

Intre P_g și P_i există relația :

$$P_i = P_g - 6(W + 9H) \quad (1)$$

în care: W - procentul de umiditate;

H - procentul de hidrogen .

Puterea calorică a unui combustibil solid se poate determina prin intermediul unor relații stabilite empiric, pe baza rezultatelor analizei elementare sau analizei tehnice (ceca, substanțe volatile, cenușă și umiditate) sau pe calea experienței directe.

Experimental, puterea calorică a combustibililor se determină calorimetric. Determinarea constă în arderea unei probe de combustibil, exact cîntărită, într-un vas închis, denumit bombă calorimetrică, introdus într-un vas calorimetric cu apă. Pentru a se asigura o ardere completă a combustibilului, aceasta se execută în atmosferă de oxigen. Căldura rezultată prin arderea combustibilului va încălzi apa din calorimetru și instalația calorimetrică (bomba, vasul calorimetric, termometrul și alte accesorii).

Considerîndu-se că, între instalația calorimetrică și mediul înconjurător nu a avut loc nici un schimb de căldură, înseamnă că, toată căldura rezultată prin arderea probei de cărbune s-a transmis apei și instalației calorimetrice. În acest caz, în conformitate cu principiul calorimetriei, se poate scrie :

$$s \cdot P_g = c(M + A)(t_f - t_i) \quad \text{Kcal} \quad (2)$$

în care: s - cantitatea de combustibil supus arderii, Kg;

P_g - puterea calorică superioară, Kcal/Kg;

c - căldura specifică a apei, Kcal/Kg-grd.;

M - masa apei din vasul calorimetric, Kg;

A - echivalentul în apă al instalației calorimetrice, Kg;

t_f - temperatura finală a apei din calorimetru, °C;

t_i - temperatura inițială a apei din calorimetru, °C.

Prin echivalentul în apă al instalației calorimetrice, A , se înțelege cantitatea de apă, în Kg , ce se poate încălzi cu un grad, folosindu-se pentru aceasta, aceeași cantitate de căldură, care ar ridica cu un grad temperatura instalației calorimetrice (bomba calorimetrică, calorimetru, agitator etc.). Această mărime se determină experimental, utilizându-se în instalație o probă de substanță cu putere calorică cunoscută și menținând constante celelalte mărimi: cantitatea de apă din calorimetru, presiunea oxigenului necesar arderii etc.

Înainte de a rezolva ecuația de mai sus pentru calculul lui P_s , trebuie să introducem o serie de corecții care țin seama de faptul că, în realitate, există un schimb de căldură între calorimetru și mediul înconjurător (corecția de radiație) și se degajă căldură prin arderea firului de fier cu care se realizează aprinderea electrică a probei de combustibil în bomba calorimetrică.

Introducând și aceste corecții, relația (2) devine :

$$s P_s = c(M+A) (t_f - t_1 + k) - q \quad (3)$$

în care: k - corecția de radiație, în $^{\circ}C$;

q - căldura de ardere a firului de fier, $Kcal$.

Explicînd se obține relația de calcul a puterii calorice superioare :

$$P_s = \frac{c(M + A)(t_f - t_1 + k) - q}{s} \quad Kcal/Kg \quad (4)$$

Calculul corecțiilor introduse, se va arăta după descrierea instalației și a modului de lucru în care se va scoate în evidență toate mărimile necesare efectuării acestui calcul.

Descrierea instalației calorimetrice. Schema instalației calorimetrice pentru determinarea puterii calorice a combustibililor solizi este reprezentată în fig.VII-2. După cum se vede din această figură, bomba calorimetrică 3, este introdusă în vasul calorimetric cu apă 2, care este plasat în vasul cu pereți dubli 1 și izolat de aceasta cu ajutorul izolatorilor termici, de porțelan sau de masă plastică 4. Vasul cu pereți dubli 1, este acoperit la partea superioară cu capacul izolator 5, iar spațiul dintre pereți este umplut cu apă. Acest vas are rolul de a apăra calorimetrul de variațiile de temperatură ale mediului înconjurător și totodată contribuie la realizarea unui schimb de căldură uniform între calorimetru și aer.

Calorimetrul 2 este un vas cilindric, cu capacitatea de a-

proximativ 2,5 litri, confecționat din tablă subțire de alamă.

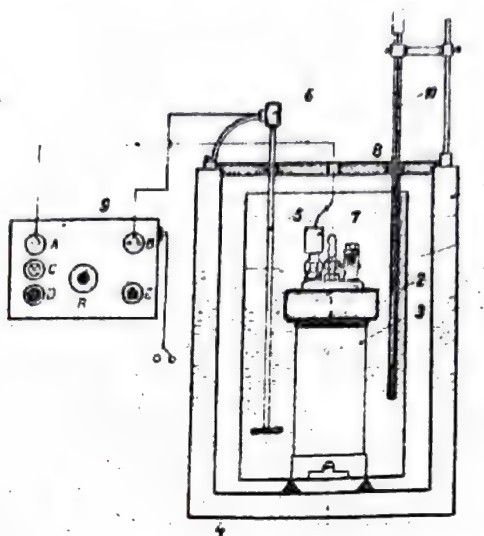


Fig. VII.2. Schema instalației calorimetrice pentru determinarea puterii calorice a combustibililor solizi.

1-vas cu pereți dubli; 2- vas calorimetric;
3-bomba calorimetrică; 4- izolatori termici;
5-agitator; 6- motor electric; 7-manson de contact; 8-capac izolator; 9-tableu electric.

Amestecarea apei din calorimetru în timpul experienței se realizează cu ajutorul agitatorului 5 acționat de motorul electric 6, iar variațiile de temperatură se măsoară cu ajutorul termometrului Beckmann 10, care are o sensibilitate de până la $0,001^{\circ}\text{C}$.

Pe lângă aceste aparate, instalația este prevăzută cu tableul electric 9, care servește la reglarea turației agitatorului și la realizarea aprinderii probei de cărbune din interiorul bombei calorimetrice. La acest tablou electric deosebit următoarele părți componente :

- A - priză pentru alimentarea cu curent electric a firului de fier în vederea aprinderii probei de cărbune;
- B - priză pentru alimentarea motorului electric al agitatorului;
- C - bec de control ;
- D - buton pentru aprinderea firului de fier din proba de cărbune;
- E - întrerupător ;

R - reostat pentru reglarea turației motorului ce acționează agitatorul.

Pentru determinarea în mod practic a puterii calorice a combustibililor solizi, în afară de aparatele cuprinse în fig. VII.2, mai sînt necesare și alte dispozitive ajutătoare cum sînt: presa pentru pastilarea probei și reductorul de presiune cu ajutorul căruia se poate introduce, sub control, oxigen în bomba calorimetrică.

Bomba calorimetrică, fig. VII.3, este un vas cilindric 1,

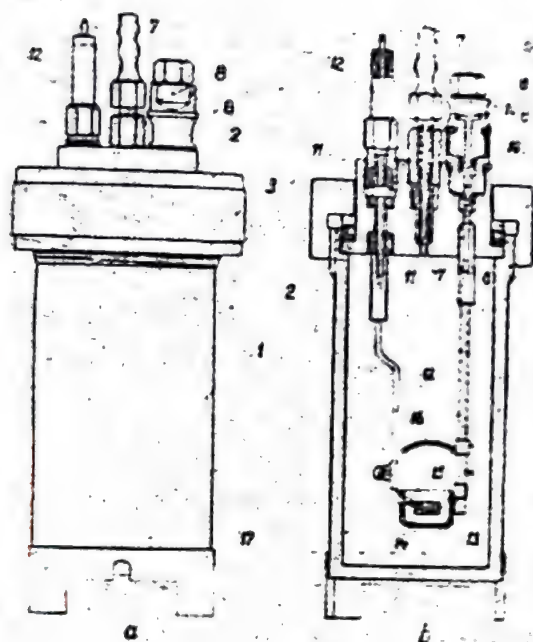


Fig.VII.3. Bomba calorimetrică.

- a - vedere exterioară;
- b - secțiune longitudinală.
- 1-corp metalic; 2-capac;
- 3-piuliță; 4-garnitură;
- 5-inel metalic; 6 și 7-orificii;
- 8-presetupe;
- 9-supapă; 10-garnituri;
- 11-izolatori electrici;
- 12-electrozi; 13-creuzet;
- 14-pastila de cărbune;
- 15-firul de fier; 16-ecran;
- 17-picior.

cu pereți groși de oțel, prevăzută la partea superioară cu capacul masiv 2, care este prins de corpul 1 cu ajutorul piuliței 3.

Etanșarea între capacul și corpul bombei calorimetrice se realizează cu ajutorul inelului 5, care, atunci cînd se înfiletează piulița 3, apasă pe o garnitură inelară de cauciuc 4.

În capacul bombei deosebit două orificii, unul pentru introducerea oxigenului necesar arderii și altul pentru evacuarea gazelor de ardere. Orificiul 6, care servește la introducerea oxigenului în bombă este prelungit la partea inferioară cu o conductă metalică pînă aproape de fundul bombei, iar la partea superioară este

prevăzut cu presetupele 8, etanșate între ele cu garnitura 10. Acest orificiu este prevăzut, de asemenea, cu supapa 9 care permite circulația oxigenului sub presiune numai din exterior în interior. Conducta metalică de prelungire de la partea inferioară a orificiului 6 permite ca, la introducerea oxigenului în bombă, să se facă evacuarea totală a aerului și totodată servește la susținerea creuzetului cu probă 13 și drept electrod. Orificiul 7 este prevăzut la partea superioară cu un ventil ce permite să se realizeze o evacuare lentă a gazelor de ardere. Acest ventil este terminat cu o olivă la care se poate atașa un tub de cauciuc în vederea dirijării gazelor la barbotarea prin soluții oxidante așa cum se va vedea la descrierea modului de lucru.

Prin capacul bombei, traversează o tijă, izolată de capac cu izolatorii electrici 11, care constituie unul din electrozi, celălalt electrod fiind însăși conducta cu care s-a prelungit orificiul 6. Între cei doi electrozi 12, se fixează creuzetul de cuarț 13, în interiorul căruia se introduce proba de cărbune sub formă de pastilă 14, prin care trece firul de fier 15, ale cărui capete se leagă la cei doi electrozi. Pentru ca apa din vasul calorimetric să înconjoare în mod uniform bomba calorimetrică aceasta este prevăzută la partea inferioară cu piciorul 17.

Aparatură :

- instalație calorimetrică completă așa cum este redată în figura VII.3;

- presă pentru pastilare;
- reductor de presiune ;

Substanțe :

- combustibil solid de analiză ;
- fir de fier \varnothing 0,01 mm ;
- oxigen tehnic sub presiune .

Modul de lucru. Se cântărește la balanța analitică o probă de cărbune de circa 1,2 grame și se introduce în corpul preseii de pastilare împreună cu un fir de fier, lung de 70 - 80 mm, în prealabil cântărit. Cărbunele supus analizei trebuie să fie uscat la temperatura camerei și fin divizat. După comprimare, pastila obținută se introduce într-un creuzet de cuarț prevăzut la partea superioară cu două găuri diametral opuse. Prin aceste găuri se vor scoate capetele firului de fier ce trece prin pastilă. Creuzetul trebuie să fie în prealabil tarat. Creuzetul împreună cu pastila se cântărește cu precizie și se determină masa pastilei împreună

cu firul de fier. Scăzându-se masa firului de fier din masa totală a pastilei, se determină masa probei de cărbune. După cîntărire, creuzetul cu pastila se fixează între cei doi electrozi din bomba calorimetrică. Capetele firului de fier se înfășoară bine pe acești doi electrozi pentru a se realiza un contact electric bun. Odată aceste operații terminate, în bombă, se mai introduc 5 cm^3 apă și apoi aceasta se închide cu capacul. Înainte de a se introduce oxigenul, este bine să se verifice dacă capetele firului de fier au fost bine conectate la cei doi electrozi, adică dacă intradevăr se realizează un contact electric bun. Pentru aceasta se conectează bomba la priza de alimentare a firului de fier de pe tabloul electric și se închide circuitul electric. Dacă la închiderea acestui circuit, becul de semnalizare se aprinde, înseamnă că legăturile capetelor firului de fier la cei doi electrozi au fost bine executate. După această verificare, se poate trece la introducerea oxigenului, folosindu-se un reductor de presiune.

În paralel cu pregătirea bombei, trebuie să se facă și pregătirea calorimetrului. Această pregătire constă în a introduce în vasul calorimetric 2300 cm^3 apă, avînd o temperatură cu $1,5-2^\circ\text{C}$ mai mică decît temperatura apei din vasul cu pereți dubli, care se află la temperatura camerei. Calorimetrul astfel pregătit se introduce în vasul cu pereți dubli după care, în el se introduce bomba calorimetrică. După conectarea bombei la tabloul electric, vasul cu pereți dubli se acoperă cu capacul izolator. Se așează termometrul Beckmann în poziție de lucru și se pornește agitatorul la o rotație de circa 60 rot./min.

După circa 5 minute de funcționare, se încep citirile de temperatură ale perioadei preliminare, perioadă în care se observă o creștere a temperaturii apei din calorimetru pe scara absorbției căldurii din exterior. Aceste citiri se fac din minut în minut, timp de 6-9 minute, cu precizia de $0,002^\circ\text{C}$ și se consemnează într-un tabel. După efectuarea acestor citiri, se apasă pe butonul de aprindere de pe tabloul electric și se continuă citirile temperaturii tot din minut în minut. La apăsarea pe butonul de aprindere, prin firul de curent trece o cantitate mai mare de curent, ceea ce face ca acesta să se aprindă. Acesta, va aprinde la rîndul său pastila de cărbune care va arde complet deoarece se găsește în atmosferă de oxigen comprimat. Arderea firului de fier este semnalată prin stingerea becului de control de pe tabloul electric. Odată cu aprinderea firului începe perioada principală, cînd creșterea temperaturii apei din calorimetru se datorește căldurii rezultate

prin arderea probei de cărbune. Citirile temperaturii pentru perioada principală se continuă pînă cînd se observă că temperatura, în loc să mai crească, începe să descască, acest moment marcînd începutul perioadei finale, perioadă în care, scăderea temperaturii se datorește transferului de căldură de la vasul calorimetric spre vasul cu pereți dubli. Acest transfer de căldură este posibil datorită diferenței de temperatură ce a apărut în urma arderii combustibilului. Pentru perioada finală se execută 5 - 6 citiri tot din minut în minut.

După terminarea citirilor de temperatură pentru cele trei perioade, se scoate bomba din vasul calorimetric și se evacuează gazele de ardere.

După evacuarea totală a gazelor, se trece la demontarea bombei. Pentru aceasta, se desface piulița de strîngere a capacului, se deschide bomba și se observă dacă arderea probei de cărbune a avut loc complet. În cazul în care se observă un depozit de cărbune sau funingine pe creuzet, operația se va repeta.

La deschiderea bombei, se constată că, firul de fier nu a ars complet și au rămas capetele acestuia care au fost înfășurate pe electrozi. Aceste bucăți de fier se cîntăresc cu precizie și scăzîndu-se din greutatea firului inițial se determină greutatea firului ars.

Calculul mărimilor k și q . Considerînd că termograma determinării este cea din fig. VII.4, calculul corecției k , după relația lui Longbein, se face astfel :

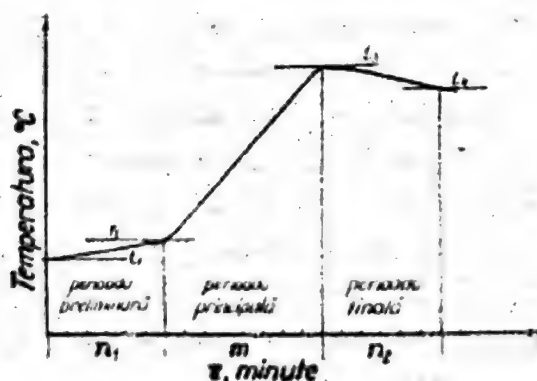


Fig.VII.4. Variația temperaturii în decursul celor trei perioade semnalate la determinarea puterii calorice cu bomba calorimetrică.

$$k = (n - 1) \Delta t_f + \frac{\Delta t_f - \Delta t_1}{2} \quad (5)$$

în care: n - numărul de citiri în perioada principală;

Δt_f - scăderea medie de temperatură în perioada finală, °C

Δt_1 - scăderea medie de temperatură în perioada preliminară, în °C.

Valorile lui Δt_f și Δt_1 se obțin cu relațiile :

$$\Delta t_f = (t_3 - t_4) / n_2 \quad (6)$$

$$\Delta t_1 = (t_2 - t_1) / n_1 \quad (7)$$

în care: n_2 - numărul de citiri din perioada finală;

n_1 - numărul de citiri din perioada preliminară.

Menționăm că t_f și t_1 din relația de calcul a puterii calorice este aceeași cu t_3 și t_2 de pe termograma din fig. VII.4.

Cunoscând că la arderea unui gram de fier se degajă 1,6 Kcal, q se calculează cu relația :

$$q = (m_1 - m_f) \cdot 1,6 \text{ Kcal} \quad (8)$$

în care: m_1 - masa inițială a firului de fier, în g;

m_f - masa finală a firului de fier, în g.

Datele măsurărilor experimentale și a rezultatelor calculate se înscriu în tabelul VII.3.

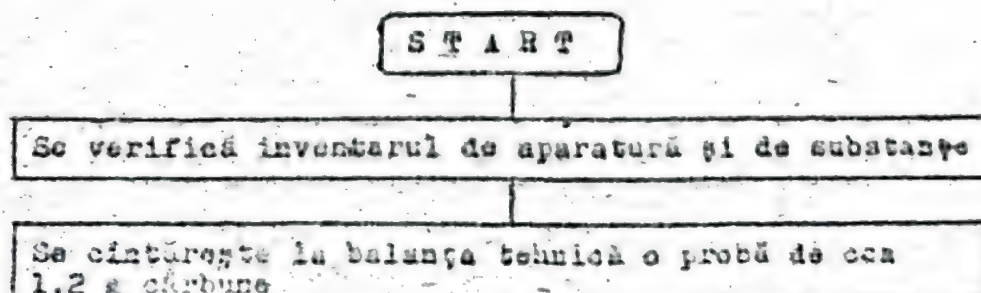
Tabelul VII.3

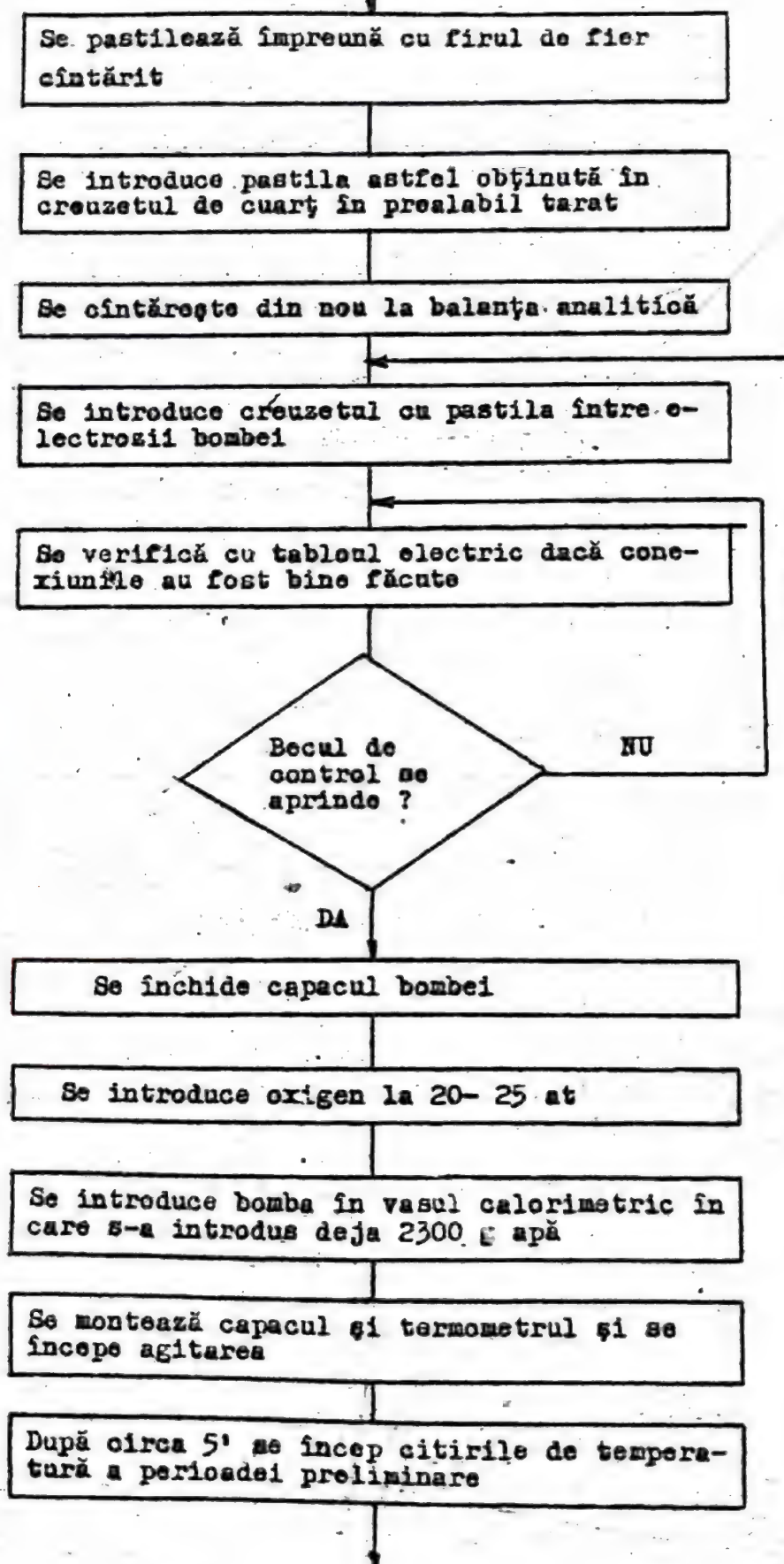
Datele referitoare la determinarea puterii calorice a combustibililor solizi.

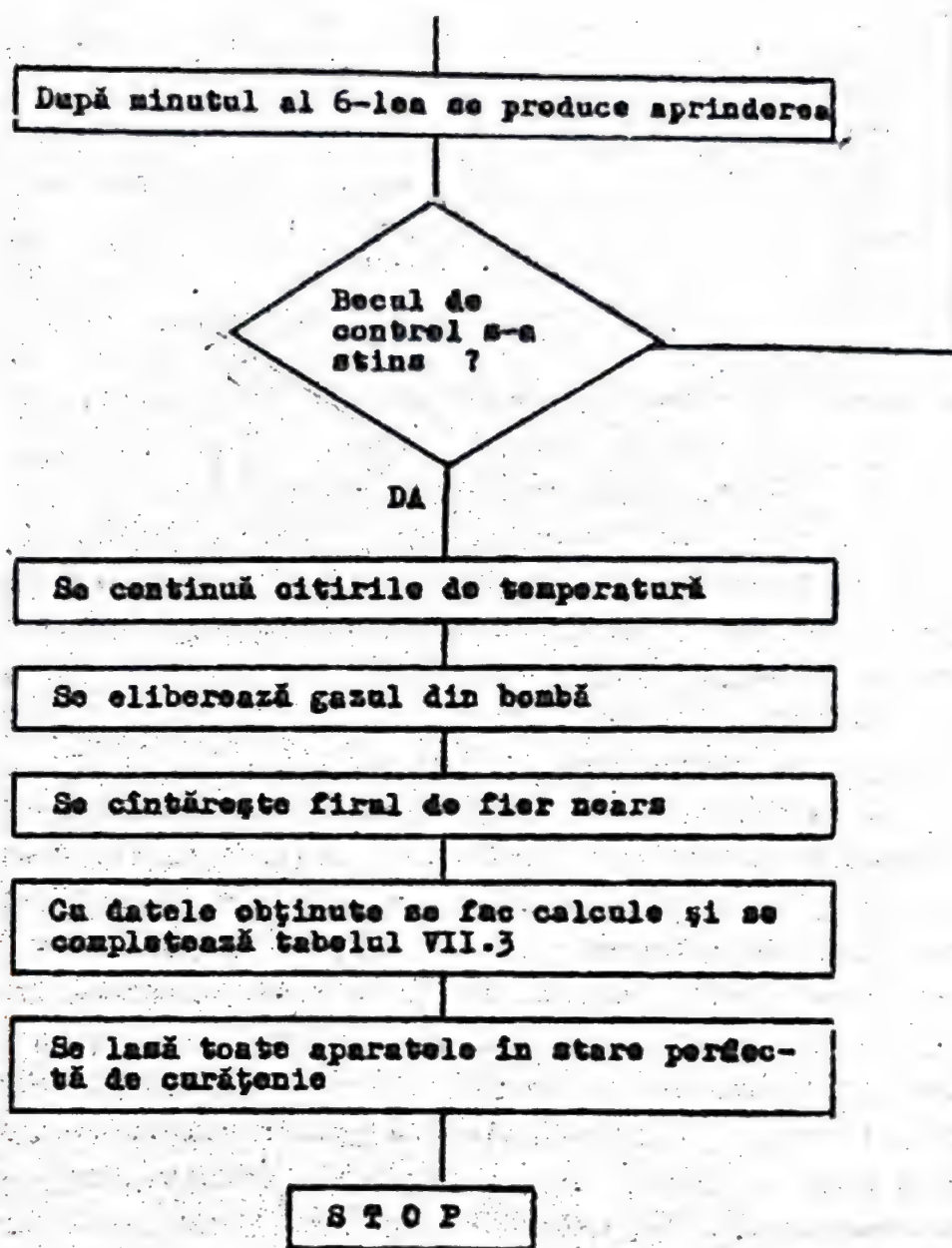
nr. det.	S, g	M, g	A, g	t_1 , °C	t_2 , °C	Σb , cal	P_s , Kcal/Kg
1.							
2.							
...							

Succesiunea operațiilor la determinarea puterii calorice a unui combustibil solid cu bomba calorimetrică este redată în schema VII.1.

Schema VII.1. Determinarea puterii calorice a combustibililor solizi.







Lucrarea VII.2.

DETERMINAREA PUTERII CALORICE A COMBUSTIBILILOR GAZEOSI

Scopul lucrării. Descrierea aparatului calorimetric pentru determinarea puterii calorice a combustibililor gazeosi și însușirea tehnicii de lucru cu calorimetrul Junkers.

Relații de calcul. Determinarea puterii calorice a combustibililor gazeosi se poate efectua prin calcule, în cazul când se cunoaște compoziția chimică a combustibilului, sau pe cale experi-

mentală, folosindu-se calorimetre adecvate, dacă compoziția acestuia nu se cunoaște sau este dificil de determinat.

Cunoscându-se compoziția chimică a gazului combustibil, puterea calorică a acestuia se determină cu ajutorul unei relații de forma :

$$P_1 = \sum_{j=1}^n P_j \cdot C_j / 100 \quad \text{Kcal/N m}^3 \quad (1)$$

în care P_j - puterea calorică inferioară a componentelor combustibile, în stare pară;

C_j - Concentrația procentuală a componentelor combustibile din gaz.

Cum analiza unui gaz combustibil necesită o aparatură specială și durează un timp mai îndelungat, în practică, se recurge la determinarea puterii calorice pe cale experimentală, folosindu-se în acest scop mai multe tipuri de calorimetre. Dintre acestea, calorimetrul Junckers este cel mai utilizat.

Înainte de a descrie principalele aparate necesare la această determinare, vom aminti că funcționarea calorimetrului Junckers se bazează pe absorbția continuă de către un curent de apă a întregii cantități de căldură care se degajă la arderea completă a unui curent continuu din gazul combustibil de cercetat. Puterea calorică a gazului se determină prin cantitatea de gaz ce a fost ars în calorimetru, din cantitatea de apă ce a străbătut calorimetrul în timpul arderii acestui volum de gaz și din diferența de temperatură a apei la intrarea și ieșirea din aparat. Drept gaz, a cărei putere calorică se determină, se folosește gazul din rețeaua laboratorului.

Admițând că într-un interval oarecare de timp au ars $V \text{ m}^3$ combustibil și în acest timp au trecut prin calorimetru $M \text{ kg}$ apă care s-a încălzit de la t_1 la t_f , se pot scrie următoarele relații:

- Cantitatea de căldură obținută prin arderea combustibilului, Q , este dată de relația :

$$Q = P_g \cdot V \quad \text{Kcal} \quad (2)$$

în care: P_g - puterea calorică superioară a combustibilului ars, în Kcal/m^3 ;

- Cantitatea de căldură adsorbită de către apă, Q' , care a trecut prin calorimetru este dată de relația :

$$Q' = c \cdot M (t_f - t_1) \quad \text{Kcal} \quad (3)$$

în care: c - căldura specifică a apei, în Kcal/Eg.grd.;

t_1 și t_f - temperatura inițială și finală a apei, în °C.

Neglijând pierderile de căldură în mediul înconjurător, se poate scrie egalitatea : $Q = Q'$, sau :

$$P_g \cdot V = c \cdot M(t_f - t_1) \quad \text{Kcal} \quad (4)$$

de unde:

$$P_g = \frac{c \cdot M(t_f - t_1)}{V} \quad \text{Kcal/m}^3 \quad (5)$$

Descrierea aparaturii. Pentru a avea o privire de ansamblu asupra instalației calorimetrice care servește la determinarea puterii calorice a combustibililor gazoși, în fig. VII.5, s-a reprezentat schema generală a acestei instalații.

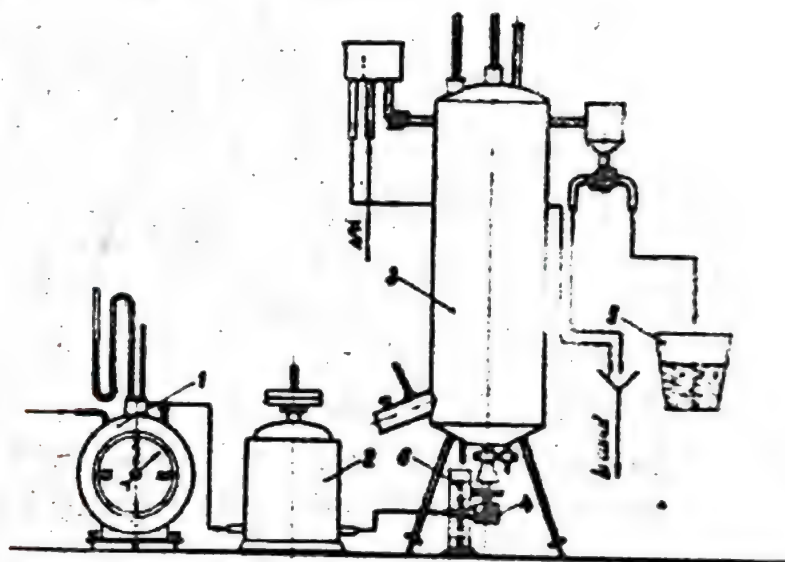


Fig. VII.5. Schema instalației pentru determinarea puterii calorice a combustibililor gazoși cu calorimetrul Junckers.

1-contor de gaz; 2-regulator de presiune; 3-calorimetru; 4-bec; 5-vas de colectare a apei; 6-cilindru gradat.

Din schemă se observă că, instalația cuprinde calorimetrul Junckers 3, contorul de gaz 1, regulatorul de presiune 2, becul pentru ardere 4 și vasele 5 și 6, pentru colectarea apei ce trece prin calorimetru și a apei rezultate prin condensarea vaporilor din gazele de ardere.

Construcția calorimetrului. Calorimetrul Junckers, fig.VII.6, este format din doi cilindri concentrici, metalici, 33 și 35 .

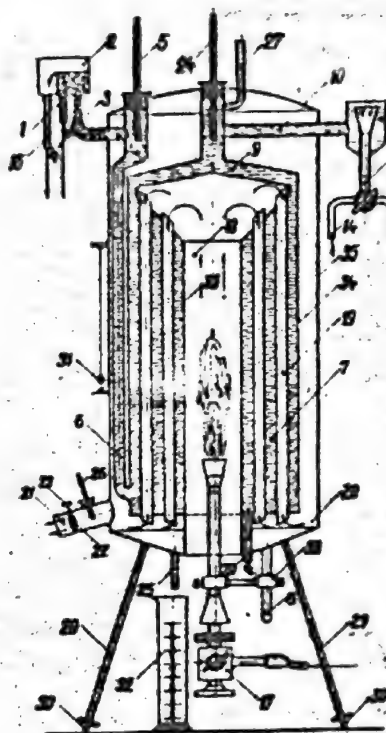


Fig. VII.6. Schema calorimetrului Junckers.

1-țeavă pentru intrarea apei; 2-vas de presiune; 3 și 12-conducte; 4-robinet reglabil; 5, 24 și 26- termometre; 6-țeavă interioară; 7-cameră (spațial dintre țevi); 8-tijă de ghidare; 9-amestecător; 10-țeavă pentru ieșirea apei; 11-vas receptor pentru apă; 13-robinet cu trei căi; 14, 15 și 16-conducte; 17-bec; 18-camara de combustie; 19-țevi; 20-cameră; 21-conductă pentru evacuarea gazelor arse; 22-robinet cu sertar; 23-manivelă; 25-ștuț pentru scurgerea condensului; 27-țeavă pentru eliminarea gazelor absorbite din apă; 28-ștuț de golire; 29-picioarele calorimetrului; 30-șuruburi de reglare a poziției; 31-fir cu plumb; 32-cilindru gradat; 33, 34-cilindri metalici; 35-manta exterioară; 36-compartiment al vasului de presiune; 37-pîlnie; 38-țevă pentru fixarea și centrarea becului de gaz.

Cilindrul interior este deschis la ambele capete și formează camera de ardere a combustibilului gazos. Combustibilul a cărei putere calorică se determină, se arde cu ajutorul becului de gaz 17. Produsele de ardere se ridică în sus, apoi coboară prin țevile 19, se adună în camera 20 (colectorul comun) și iese în atmosferă prin conducta 21. În conducta 21, este introdus robinetul cu sertar 22, prevăzut cu manivela 23, prin care se reglează viteza de ieșire a produselor de ardere. Pentru ca să nu se oprească complet ieșirea gazelor (tirajul), în paleta robinetului 22 este practicat un orificiu. Temperatura gazului care iese din aparat se măsoară cu termometrul 26, așezat în calea curentului de gaz.

Debitul apei care intră în calorimetru se reglează cu ajutorul robinetului 4. La intrare, apa întâlnește bulbul termometrului 5, la care se citește temperatura inițială, apoi, curge prin tubul interior 6, în camera 7, trece prin țevile schimbătoare de căldură și se încălzește de la pereții acestora. Ridicându-se apoi în sus, trece prin amestecătorul 9, întâlnește termometrul 24 și, prin țeava 10, ajunge în vasul 11. Prelingându-se peste marginile pînii 37, îndreptându-se la canal, prin țeava 14, sau în vasul de colectare și măsură, prin conducta 15.

Ștuțul 25 servește la scurgerea condensatului provenit din vaporii de apă care iau naștere la arderea gazului. Aerul din calorimetru este evacuat prin țeava 27. După efectuarea determinării, apa se evacuează din calorimetru prin ștuțul 28.

Aparatura :

- calorimetru Junkers complet, conform fig. VII.6;
- anexele instalației calorimetrice, conform fig. VII.5;
- barometru.

Substanțe :

- gaz combustibil de la rețeaua laboratorului sau gaz lichiefiat "aragaz".

Modul de lucru. După o verificare prealabilă a fiecărui aparat în parte, se trece la montarea lor conform schemei din fig. VII.5. După efectuarea montării instalației și verificarea etanșeității tuturor legăturilor și a poziției perfect verticale a calorimetrului și a contorului de gaz, se procedează la determinarea propriu-zisă.

Avînd grijă ca ștuțul de golire al calorimetrului să fie închis, prin conducta 1 se introduce în calorimetru apă pînă cînd acesta se umple și pînă ce apa începe să se scurgă la canal prin

- 187 -

țeva 14. După aceasta, se începe introducerea în instalație a gazului și se aprinde becul. Becul aprins se introduce în camera de ardere cât mai concentrat, iar flacăra se va urmări cu ajutorul unei oglinzi așezate sub becul de gaz.

Cu ajutorul robinetului 4, se reglează debitul apei iar cu robinetul de pe becul de gaz se reglează debitul gazului așa fel încât, diferența de temperatură a apei la ieșirea din calorimetru și intrarea din aceasta să fie cuprinsă între $8 - 12^{\circ}\text{C}$.

Determinarea propriu-zisă se poate începe atunci când condensatul obținut din vaporii gazelor de ardere se scurge în mod uniform și indicațiile termometrelor rămân constante.

Intrucât apa și gazele circulă continuu prin aparat, efectuarea unei determinări constă doar în colectarea apei de trecere prin calorimetru și a condensatului rezultat în timpul arderii unui volum determinat de gaz. Pentru aceasta, când acul contorului de gaz trece prin dreptul diviziunii zero se introduce cilindrul pentru colectarea condensatului iar apa care iese din calorimetru, în loc să se scurgă la canal, cu ajutorul robinetului cu trei căi, este dirijată către vasul de măsură. În timpul arderii unui volum de gaz arbitrar ales, de 10, 15 sau 20 litri, se citesc și indicațiile termometrelor care măsoară temperatura apei la intrarea și ieșirea din calorimetru. Obișnuit, pentru a avea o anumită frecvență a citirilor, acestea se efectuează în strinsă legătură cu indicațiile contorului de gaz și anume: când acul contorului de gaz trece prin dreptul cifrelor întregi se citește temperatura apei la ieșire, iar când acesta trece prin dreptul cifrelor fracționare se citește temperatura apei la intrarea în calorimetru. La fiecare determinare se va alcătui un tabel parțial în care se înregistrează aceste citiri. Cu ajutorul lor se vor calcula valorile medii.

Tabelul VII.3.

Tabel parțial pentru determinarea nr.

Volumul, l	$t_1, ^{\circ}\text{C}$	$t_f, ^{\circ}\text{C}$	
0,5			$M =$ _____
1,0			$m =$ _____
1,5			$S =$ _____
⋮			$t_c =$ _____
⋮			
$V =$ _____	$t_1^m =$ _____	$t_f^m =$ _____	

După arderea volumului de gaz propus, se scindează din nou circuitul apei la ieșirea din calorimetru către canal și se înalță ră cilindrul în care s-a colectat condensatul. Atunci apa colectată în vasul de măsură cit și condensatul manometrului, iar valorile obținute, împreună cu temperaturile medii citite, volumul gazului ars și condițiile de temperatură și presiune la care s-a efectuat determinarea, se consemnează în tabelul VII.4.

Tabelul VII.4

Datele referitoare la determinarea puterii calorice a combustibililor gazoși cu ajutorul calorimetrului Junckers.

Nr. det.	t_f^m °C	t_i^m °C	Δt_m °C	V, m ³	M, Kg	m, Kg	t_c °C	s, mm C.A	h, torr	P_b torr	P_s Kcal/ m ³ N	P_i Kcal/ m ³ N

Semnificația mărimilor din tabelul de mai sus este următoarea :

- t_f^m - temperatura medie a apei la ieșirea din calorimetru, în °C;
- t_i^m - temperatura medie a apei la intrarea în calorimetru, în °C;
- Δt_m - diferența medie de temperatură între temperatura apei la intrarea și ieșirea din calorimetru, în °C;
- V - volumul de gaz combustibil ars în timpul unei determinări, în m³;
- M - Cantitatea de apă ce a trecut prin calorimetru în timpul arderii volumului V de gaz, în Kg;
- m - cantitatea de condensat, în Kg;
- t_c - temperatura contorului de gaz, în °C;
- s - presiunea indicată de manometrul contorului de gaz, în mm C.A.;
- h - presiunea de vaporii a apei corespunzătoare temperaturii t_c , în mm col. Hg, anexa VII.1.
- P_b - presiunea barometrică, în mm col. Hg;
- Δt_m se calculează cu ajutorul relației :

$$\Delta t_m = t_f^m - t_i^m \quad (b)$$

iar t_f^m și t_i^m cu ajutorul relațiilor :

$$t_f^m = \frac{\sum_{f=1}^{f=n} t_f}{n} ; \quad t_i^m = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} t_i}{n} \quad (7)$$

în care, n reprezintă numărul temperaturilor citite.

Pentru efectuarea mai multor determinări, se procedează identic, modificându-se însă, fie debitul de gaz, fie debitul de apă, cu scopul de a se obține alte valori pentru V , M , m și Δt_m .

Avînd tabelul cu datele experimentale, puterea calorică superioară a combustibilului gazos cercetat se deduce din relația:

$$P_s = (c \cdot M \cdot t_m) / V_0 \quad \text{Kcal/Nm}^3 \quad (8)$$

iar puterea calorică inferioară d. relația :

$$P_i = P_s - (m \cdot 600 / V_0) \quad \text{Kcal/Nm}^3 \quad (9)$$

În relațiile (8) și (9), c reprezintă căldura specifică a apei în Kcal/Kg.grd, V_0 reprezintă volumul de gaz ars în timpul unei determinări, exprimat în condiții normale, iar 600 reprezintă valoarea căldurii latente de evaporare a apei, în Kcal/kg.

V_0 se calculează cu relația :

$$V_0 = V(P - h)T_0 / (P_0 \cdot T) \quad (10)$$

unde : V - volumul de gaz, în m^3 , ars în calorimetru în condițiile experienței ;

T_0 - temperatura absolută a gazului în condiții normale, adică 273,16 K ;

T - temperatura absolută a gazului în condițiile experienței, în K ;

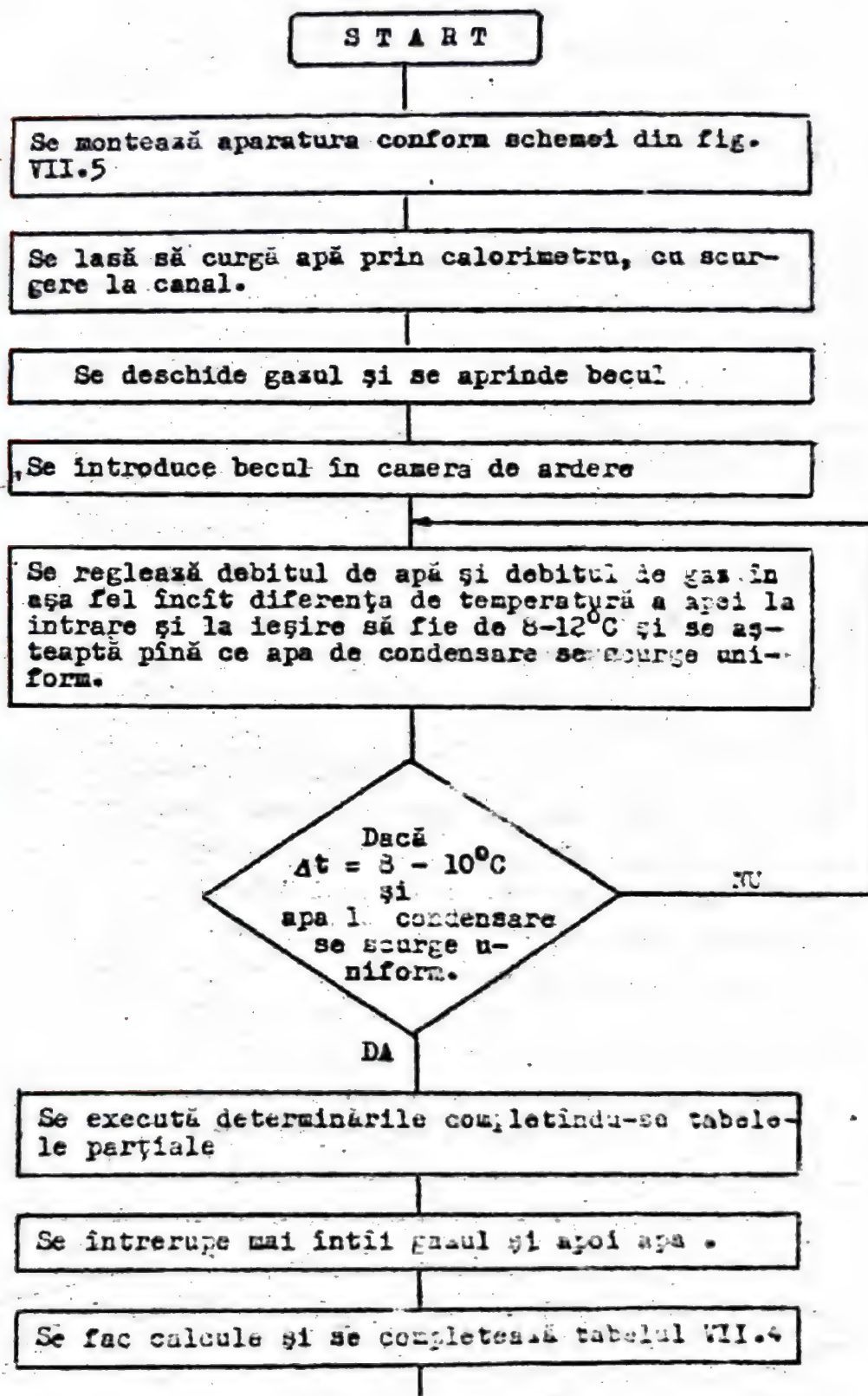
P_0 - presiunea gazului în condiții normale (760 mm col.Hg);

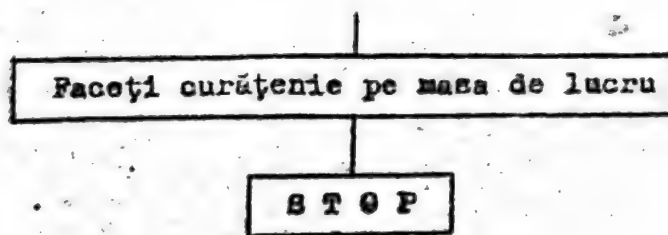
P - presiunea totală a gazului la intrarea în bec, în mm col. Hg; $P = P + s/\rho_{\text{Hg}}$, în care ρ_{Hg} este densitatea mercurului.

Mărimile P_s și P_i se calculează pentru toate determinările (minim 3) și se ia media aritmetică a valorilor obținute .

În rezumat, pentru efectuarea determinării puterii calorice a unui combustibil gazos este bine să se execute succesiunea de operații din schema VII.2.

Schema VII.2. Determinarea puterii calorice a combustibililor gazeți folosind calorimetrul Junckers.





Lucrarea VII.3.

DETERMINAREA PUTERII CALORICE A COMBUSTIBILILOR LICHIZI

Scopul lucrării . Cunoașterea construcției aparatelor ce alcătuiesc instalația calorimetrică de determinare a puterii calorice a combustibililor lichizi și în special a celor ce se deosebesc de cea aplicată la combustibili gazeși. Determinarea practică a puterii calorice a mai multor combustibili lichizi uzuali ca : benzină, lampant și motorină.

Puterea calorică a combustibililor lichizi se determină cu ajutorul calorimetrului Junckers descris la lucrarea precedentă, cu deosebirea că, în acest caz, în locul becului de ars combustibil gases, în camera de ardere a calorimetrului se introduce un dispozitiv special ce permite arderea completă a unei cantități de combustibil lichid supus analizei, ce se măsoară cu ajutorul unei balanțe de precizie pe care se montează lampa pentru arderea combustibilului lichid.

Descrierea aparaturii. Instalația calorimetrică pentru determinarea puterii calorice a combustibililor lichizi este identică cu cea folosită în același scop pentru combustibili gazeși (vezi lucrarea VII.2, fig. VII.5) cu deosebirea că, în locul becului pentru arderea combustibililor gazeși, a contorului și a regulatorului de presiune se montează o balanță de precizie, la care, pe brațul stâng al pârghiei se fixează o lampă specială pentru arderea combustibililor lichizi, iar pe brațul din dreapta al acesteia se montează un platan pe care se vor așeza greutatea.

Intrucât calorimetrul Junckers s-a descris amănunțit în lucrarea precedentă, aici vom descrie numai lampa pentru arderea combustibililor lichizi și fixarea acesteia pe balanță.

Pentru a avea o imagine de ansamblu asupra acestor dispozitive, atât lampa cât și balanța s-au reprezentat în fig. VII.7, scoțându-se în evidență elementele mai importante ale acestora .

Lampa folosită în acest scop este formată din rezervor 1, prevăzut la partea inferioară cu o conductă ce comunică cu arzătorul 2, iar la partea superioară cu manometrul 4, etajul 3 pentru

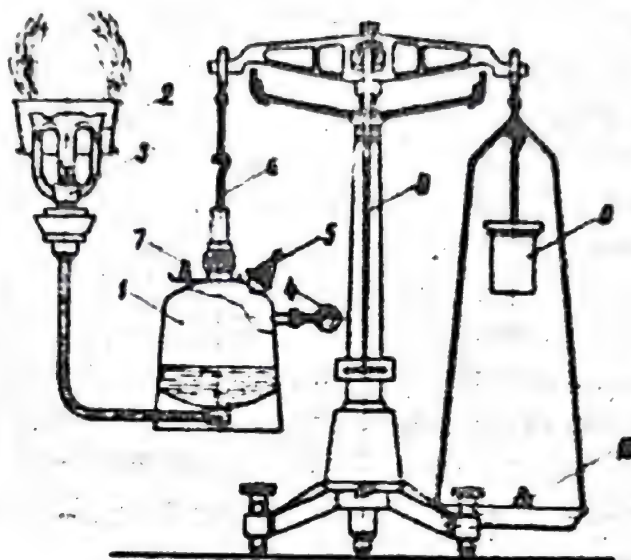


Fig. VII.7. Balanța cu lampa de ardere a combustibililor lichizi.

1- rezervor; 2- arzător; 3- diază; 4- manometru; 5- etaj; pentru cuplarea pompei; 6- cîrlig; 7 și 10- greutăți; 8- suportul balanței; 9- contragreutate.

tru cuplarea pompei cu ajutorul căreia se realizează presiunea necesară în interiorul rezervorului, un cîrlig 6 pentru fixarea la balanță și un taler pentru așezarea greutăților notate pe figură cu numărul 7.

Pentru realizarea unei aprinderi complete, arzătorul 2 este astfel construit încît combustibilul ce vine din rezervor 1 se preîncăleşte pe seama căldurii flăcării și apoi trece prin diaza 3. Diaza este schimbabilă și în funcție de natura combustibilului de cercetat, se folosesc diaze cu orificii diferite. Astfel, pentru benzine, lampant și white-spirit se folosesc diaze cu orificiul de 0,3 - 0,5 mm, iar pentru combustibili de felul alcoolului se vor monta diaze cu orificiul de 1 mm.

Lampa se fixează pe brațul stîng al balanței iar pentru echilibrarea acesteia se folosește contragreutatea 9 și alte greutăți mai mici 10.

Aparatura :

- instalație calorimetrică cu toate anexele, conform schemei din fig. VII.5, fără becul de gaz și regulatorul de presiune ;
- balanță tehnică specială;
- lampă de ardere a combustibililor lichizi;
- cutii cu greutateți nenominalizate pentru tară și cutie cu greutateți etalonate.

Substanțe :

- benzină 500 ml;
- lampant 500 ml;
- motorină 500 ml.

Efectuarea determinării. După o verificare amănunțită a fiecărui element ce alcătuiește instalația calorimetrică pentru determinarea puterii calorice a combustibililor lichizi, se trece la efectuarea determinării propriu-zise care constă în următoarele :

Se spală interiorul lămpii cu combustibil de cercetat, după care se încarcă cu circa 200 cm^3 combustibil și se închide etanș cu dopul de la deschiderea pentru umplere.

Se introduce apă în calorimetru, având grijă ca ștuțul de golire al acestuia să fie închis, pînă cînd apa începe să curgă prin țeava de evacuare la canal.

Lampa, încărcată cu combustibil, se fixează la balanță, se echilibrează cu greutateți și se așează apoi balanța într-o astfel de poziție față de calorimetru încît, la introducerea capului de ardere al lămpii în interiorul calorimetrului, acesta să fie cît mai bine centrat în camera de ardere.

Se detașează lampa din cîrligul balanței, se introduc în farfurioară de sub arzătorul lămpii cîtiva mililitri de alcool care se aprinde cu un chibrit. Cînd alcoolul din farfurioară a ars aproape complet, cu ajutorul pompei, se crează în lampă o presiune de $1,2 - 0,3$ at pînă cînd lampa arde cu o flacără uniformă și oxidantă. După obținerea flăcării dorite, lampa se agată la cîrligul balanței, introducîndu-se arzătorul în camera de ardere a calorimetrului. Se echilibrează balanța și se pune apoi pe talerul lămpii o greutate de 10 g; se lasă lampa să ardă, reglînd în acest timp debitul apei prin calorimetru în așa fel încît, diferența dintre temperatura apei la ieșirea din calorimetru și temperatura acesteia la intrarea în calorimetru să fie cuprinsă între 10 și 12°C .

În momentul cînd acul balanței, datorită consumului de combustibil, trece prin dreptul diviziunii zero, pe talerul lămpii se

pune din nou o greutate de 10 g și în același timp se schimbă circuitul apei de la canal către vasul de măsurare și se introduce cilindrul gradat sub ștuțul de scurgere a apei de condensare.

În timpul arderii, se fac citirile de temperatură din 30 în 30 secunde sau din minut în minut, notându-se valoarea temperaturii de intrare și ieșire a apei din calorimetru. În momentul când acul balanței trece din nou prin dreptul diviziunii zero, se schimbă circuitul apei către canal și se înlătură cilindrul gradat de sub ștuțul de scurgere a condensatului. Lampa se stinge prin desurubarea ventilului de pe orificiul de umplere. După măsurarea apei ce a trecut prin calorimetru în timpul determinării și a condensatului din gazele de ardere și cunoscând temperaturile citite la cele două termometre se poate calcula puterea calorică a combustibilului lichid cercetat. Mai întâi, pe baza temperaturilor citite la cele două termometre se calculează temperatura medie a apei la intrarea și ieșirea din calorimetru și se consemnează, alături de celelalte mărimi ale determinării, în tabelul VII.5.

Tabelul VII.5.

Datele referitoare la determinarea puterii calorice a combustibililor lichizi.

Nr. det.	t_f^m , °C	t_i^m , °C	t_m , °C	s,	M,	m,	P_s ,	P_i ,
				Kg	Kg	Kg	Kcal/Kg	Kcal/Kg

Cu datele din acest tabel, se trece la calculul puterii calorice a combustibilului analizat, folosind relațiile :

$$P_s = (c \cdot M \cdot t_m) / s \quad \text{și} \quad P_i = (c \cdot M \cdot t_m - m \cdot 600) / s$$

în care : P_s și P_i - puterea calorică superioară și inferioară a combustibilului cercetat, în Kcal/Kg ;

c - căldura specifică a apei, în Kcal/Kg.grd;

M - cantitatea de apă care a trecut prin aparat în timpul determinării, în Kg;

Δt_m - diferența dintre temperatura medie a apei la ieșirea din calorimetru și temperatura medie a apei la intrarea în calorimetru, în °C;

s - masa combustibilului ars, în Kg;

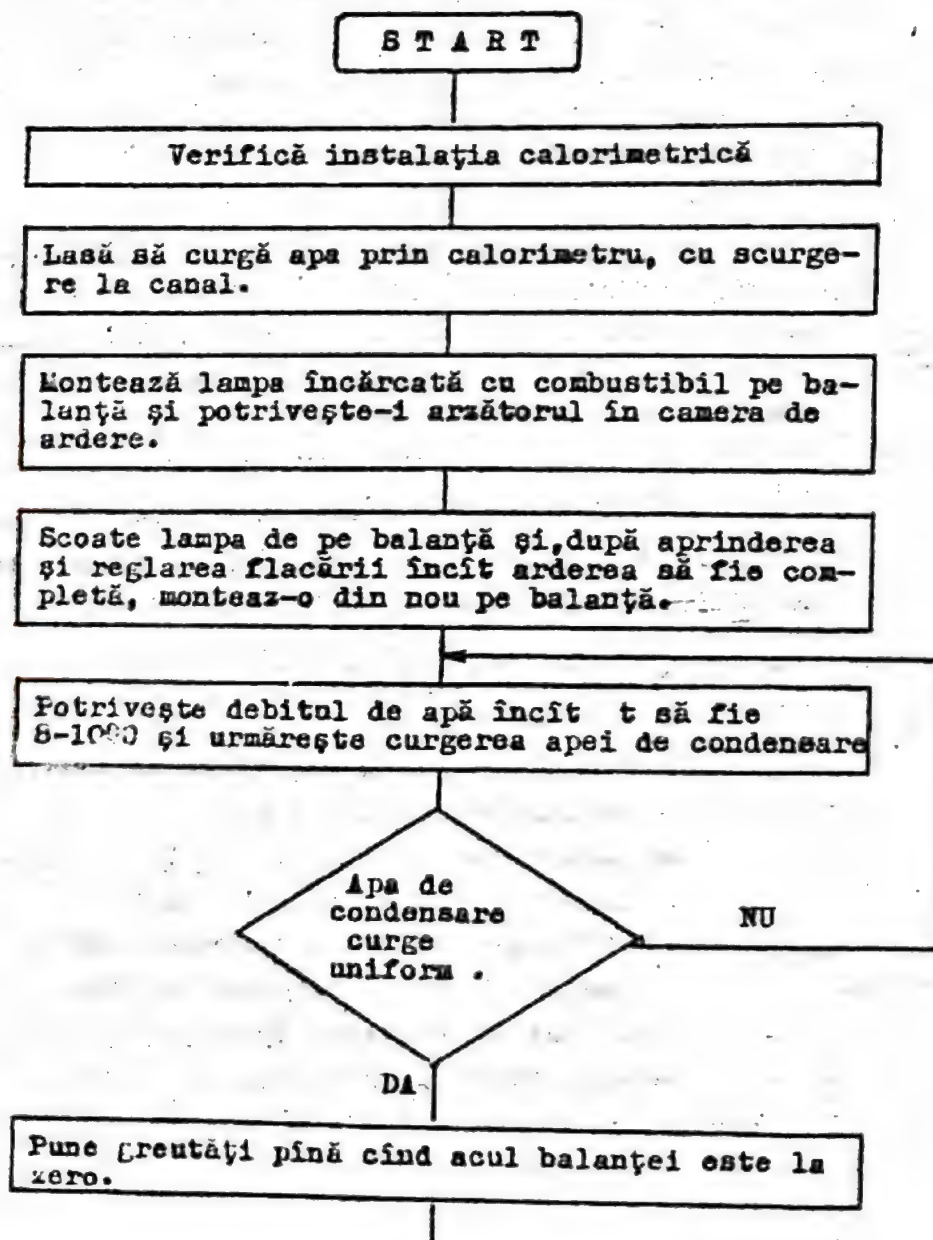
Δt_m s-a calculat așa cum s-a arătat la lucrarea precedentă.

Pentru fiecare fel de combustibil supus analizei, se vor efectua cîte trei determinări, rezultatul considerîndu-se media aritmetică a puterilor calorice obținute.

La efectuarea mai multor determinări se va modifica, fie debitul apei prin calorimetru, fie cantitatea combustibilului ce se arde în timpul unei determinări.

Pentru obținerea de date reproductibile recomandăm efectuarea determinării cu respectarea succesiunii de operații indicată în schema VII.3.

Schema VII.3. Determinarea puterii calorice a combustibililor lichizi în calorimetrul Junckers.



Pune o greutate de 5, 10 sau 20 g pe platoul lămpii, schimbă scurgerea apei de la canal la vasul de măsură și pune cilindrul mic pentru condens.

Fă citiri de temperatură la intervale egale de timp.

Acul
balanței
a ajuns la
zero

NU

DA

Schimbă circuitul apei, înlătură cilindrul mic cu condens.

Repetă determinarea de două ori

Scoate și șterge lampa

Oprește apa

Fă curățenie pe masa de lucru

Fă calculele și completează tabelul VII.4.

S T O P

Lucrarea VII.4.

DETERMINAREA INDICELUI DIESEL SI A CIFREI CETANICE A UNEI MOTORINE.

Scopul lucrării. Determinarea experimentală a unor mărimi fizice implicate în aprecierea capacității de autoaprindere a motorinei și corelarea acestora în indicatori practici specifici.

Definiții și relații de calcul. Combustibilul pentru motoarele cu ardere internă, cu aprindere prin comprimare, trebuie să aibă temperatura de autoaprindere cât mai mică, adică să se aprindă în scurt timp după injectarea lui în cilindrul motorului. Comportarea la autoaprindere depinde de natura hidrocarburilor componente din combustibil și se apreciază din valoarea indicelui Diesel și a cifrei cetanice; cu cât aceste mărimi au valori mai ridicate, cu atât comportarea la autoaprindere a motorinei este mai bună, respectiv, se aprinde la o temperatură mai coborâtă.

Indicele Diesel (I.D) se definește prin relația :

$$I.D. = \frac{d \cdot A}{100} \quad (1)$$

în care: d - densitatea motorinei, în $^{\circ}\text{API}$ (American Petroleum Institute);

A - punctul de anilină, $^{\circ}\text{F}$ (grade Fahrenheit).

Punctul de anilină, reprezintă temperatura cea mai joasă la care volume egale de motorină și anilină, proaspăt distilate, devin complet miscibile, sau temperatura la care un amestec omogen de volume egale din cele două produse se separă prin răcire.

Pentru definirea cifrei cetanice s-a apelat la un combustibil etalon, care este un amestec de două hidrocarburi pure: cetan normal (n -hexadecan, $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$), cu stabilitate mică la autoaprindere și α -metil naftelina ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-CH}_3$), o hidrocarbură aromatică cu două nuclee benzenice condensate, ce prezintă o mare stabilitate la autoaprindere. În mod convențional, se consideră cifra cetanică a cetanului egală cu 100, iar cifra cetanică a α -metilnaftalinei, egală cu zero.

Cifra cetanică (C.C.) a unei motorine este numeric egală cu procentul, în volume, de cetan normal, din amestecul etalon care, în condiții identice de testare, prezintă aceleași proprietăți de

autoaprindere ca și motorina analizată.

Experimental, C.C. se determină în laborator pe un motor Diesel monocilindric conform STAS 6918-64, iar prin calcul folosind o relație de corelare cu I.D. și alte proprietăți ale motorinei. O astfel de corelare este prezentată prin relația (2) :

$$C.C. = 0,666 \times I.D. + 0,1224 \times t_m - 19,824 \quad (2)$$

în care, t_m - temperatura medie de fierbere a motorinei, $^{\circ}C$.

Alcanii au C.C. mare iar arenele au C.C. mică. Motorinele din România, cu limitele de distilare între 200 și 400 $^{\circ}C$, au C.C. cuprinsă între 45 și 68 unități dacă provin din țiței parafinos sau 34 - 48 unități dacă provin din alte tipuri de țiței.

Dacă se cunoaște I.D., cifra cetanică se determină folosind diagrama din fig. VII.8, în care s-a reprezentat dependența dintre I.D. și C.C.

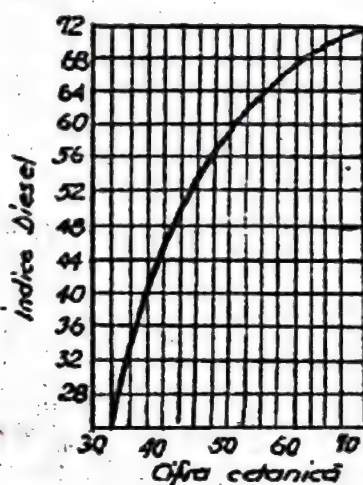


Fig. VII.8. Diagramă pentru determinarea cifrei cetanice la motorine.

Pentru calcularea I.D. și C.C. a unei motorine este necesară determinarea experimentală a densității relative în $^{\circ}API$ și a punctului de anilină în grade Fahrenheit.

Obişnuit, densitatea se determină cu densimetrul, viscosimetrul sau cu balanța Mohr-Westphal la 20 $^{\circ}C$ în raport cu apa distilată la 4 $^{\circ}C$, d_4^{20} , și se transformă în $^{\circ}API$ cu ajutorul relației :

$$d_{15,56}^{API} = \frac{141,5}{d_{15,56}^{20}} - 131,5 \quad (3)$$

Transformarea densității d_4^{20} în $d_{15,56}^{15,56}$ și invers se face cu ajutorul datelor din anexa VII.2.

În laborator, punctul de anilină se determină în $^{\circ}\text{C}$; transformarea în grade Fahrenheit se face aplicând relația :

$$A = 9/5t + 32 \quad (4)$$

în care: A - punctul de anilină, în $^{\circ}\text{F}$;

t - punctul de anilină, în $^{\circ}\text{C}$.

Indicele Diesel se poate determina și pe cale grafică, folosind nomograma din fig.VII.9.

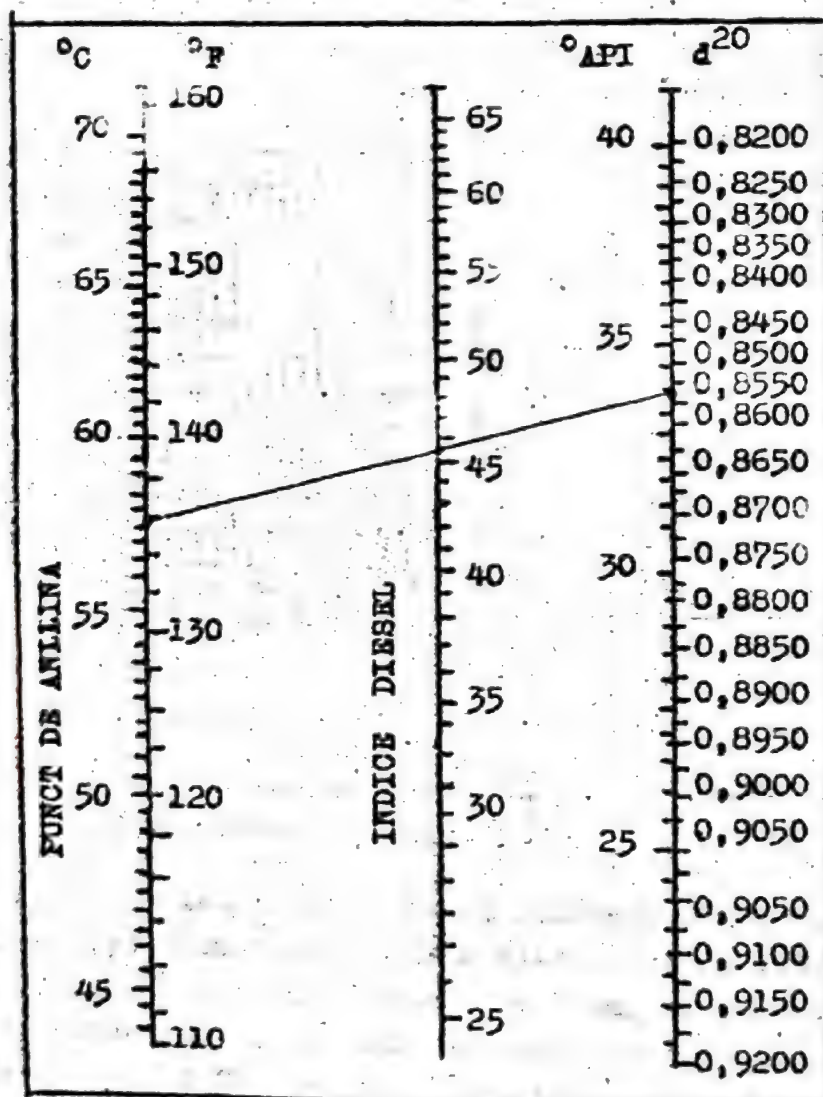


Fig.VII.9. Nomograma pentru stabilirea indicelui Diesel.

VII.4-1. Determinarea densității

Densitatea sau masa specifică ρ a unui lichid se definește prin relația :

$$\rho = m / V \quad (5)$$

în care : m - masa produsului, în g sau Kg;

V - volumul, cm^3 sau m^3 .

Unitatea de măsură a densității în sistemul CGS este g/cm^3 , iar în S.I. Kg/m^3 .

În tehnică se folosește densitatea relativă, notată cu d , care reprezintă raportul dintre densitatea produsului de cercetat la temperatura de 20°C și densitatea unui produs de referință (etalon). Considerând ca etalon apa distilată la 4°C , a cărei densitate $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$, densitatea relativă se va nota d_4^{20} .

Dacă determinarea experimentală s-a făcut la o altă temperatură, pentru calculul lui d_4^{20} , se aplică relația :

$$d_4^{20} = d_4^t + C(t - 20) \quad (6)$$

în care: t - temperatura la care s-a făcut determinarea, $^\circ\text{C}$;

C - corecția de temperatură din Anexa VII.3.

Densimetrele sau areometrele, fig. VII.10, picnometrele fig. VII.11 ca și balanța hidrostatică Mohr-Westphal sînt etalonate față de apa distilată la 4°C .

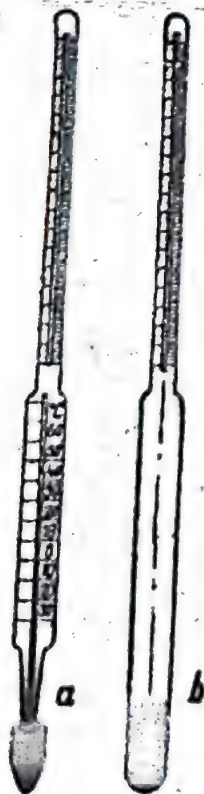


Fig.VII.10.
Densimetre:
a-cu termometru;
b-simplu.

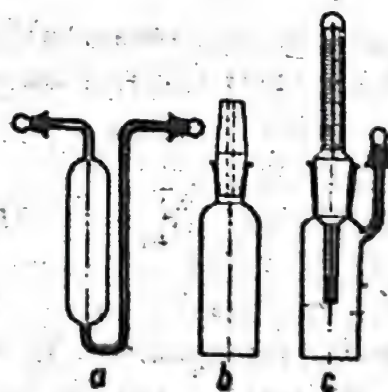


Fig.VII.11. Picnometre :
a- sub formă de pipetă;
b-cu capilară în dop;
c- cu termometru și capilară laterală.

În prezenta lucrare vom descrie determinarea densității motorinei cu ajutorul balanței Mohr-Westphal.

Balanța Mohr-Westphal, fig. VII.12, se compune dintr-un suport telescopic 1, prevăzut la partea inferioară cu șurub 2, care servește la reglarea poziției. La partea superioară a suportului 1

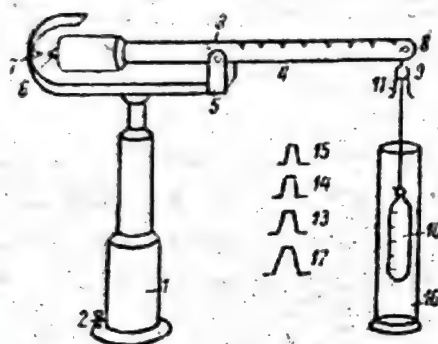


Fig.VII.12. Balanță Mohr-Westphal :

1- suport; 2-șurub de reglare; 3-pîrghie; 4-braț divizat; 5-furcă; 6 și 7 repere; 8-articulație; 9-cîrlig; 10-cap de cufundare; 11-15-călăreți; 16-cilindru.

se află o placă ce reprezintă în dreapta furca 5, iar în stînga acul indicator 7. În furca 5 se găsește pîrghia oscilantă 3. Această are pe brațul din dreapta zece diviziuni, și un cîrlig 9, pentru fixarea corpului de cufundat 10, iar în partea stîngă o contragreutate terminată cu acul indicator 6.

Balanța este prevăzută cu mai mulți călăreți calibrați 11-15, doi a câte 5 g, cite unul a 4, 3, 2, 1 g și subdiviziuni de gram.

Aparatura

- balanță Mohr-Westphal completă;
- 3 cilindri gradați de 100 cm³;
- pensetă.

Substanțe

Motorină de cercetat, 200 ml, în flacon închis.

Modul de lucru. Se așează balanța în poziție verticală prin rotirea șuruburilor 2. Cu capul de cufundare fixat în cîrlig se reglează contragreutatea din partea stîngă a brațului 3 pînă ce reperele 6 și 7 se află unul în dreptul celuilalt. Se introduce în cilindrul 16 apă distilată, în așa fel încît nivelul acesteia să depășească cu circa 15 mm nivelul superior a corpului cufundat. Cilindrul cu apă va fi astfel manevrat încît corpul scufundat să nu atingă pereții. Cilindrul se va așeza într-un pahar cu apă termostatat la 4°C.

La cufundarea plutitorului în apă, balanța se dezechilibrează.

Pentru a readuce balanța în echilibru, se așează călăreții 11-15 pe brațul divizat. După reverirea coliniară a reperelor 6 și 7, se calculează masa volumului de apă dezlocuit, prin însumarea tuturor călăreților folosiți, ținându-se cont și de diviziunea pe care au fost așezați. De obicei, masa apei dislocuite este egală cu 10 g, pentru cele mai multe balanțe Mohr-Westphal. Se notează această masă cu m_1 și reprezintă constanta balanței.

Se usucă corpul de cufundare, se umple un cilindru uscat în prealabil cu motorină și se plasează într-un pahar cu apă la 20-21°C după care acționând așa cum s-a descris mai sus la determinarea constantei balanței, se determină m_2 , adică masa motorinei deslocuite.

Făcînd raportul între cele două valori obținute, se calculează densitatea relativă aparentă d' :

$$d' = \frac{m_2}{m_1} \quad (7)$$

Pentru a calcula d_4^t se folosește relația (8) :

$$d_4^{20} = (0,99823 - 0,0012)d' + 0,0012 \quad (8)$$

unde : 0,99823 - densitatea apei la 20°C ;

0,0012 - densitatea aerului la 20°C și presiunea de 760 mm col. Hg .

Se calculează apoi d_4^{20} , $d_{15,56}^{15,56}$ și d , °API și datele obținute se înscriu în tabelul VII.6

Tabelul VII.6

Datele referitoare la determinarea densității motorinei cu balanța Mohr-Westphal.

Nr. crt.	m_1 g	m_2 g	t°, C	Densitate				
				d'	d_4^t	d_4^{20}	$d_{15,56}^{15,56}$	°API

VII.4.2. Determinarea punctului de anilină

Pentru determinarea punctului de anilină se folosește instalația reprezentată în fig. VII.13.

Partea principală a instalației o constituie eprubeta din sticlă cu pereți dubli 1, cu diametrul tubului interior de 25 ± 1 mm și a celui exterior de 38 ± 2 mm, avînd lungimea de 150 mm. Aceasta

este prevăzută cu un dop de plută 3, străbătut central de termometrul 2 și excentric de agitatorul 4. Eprubeta este fixată de stativul 9 prin intermediul clemei 8 și plasată într-o baie de încălzire 5, așezată pe sita de azbest 6 de pe trepiedul 10. Aceasta constă dintr-un pahar de sticlă Turdterm cu capacitatea de 500 ml, cu apă distilată sau cu glicerină.

Aparatura

- instalație pentru determinarea punctului de anilină, completă conform fig. VII.13;
- eprubetă cu pereți dubli - rezervă.

Substanțe

- anilină în flacon original de 250 ml, bine închis (Atenție! Produsul este foarte toxic);
- motorină de cercetat, flacon de 250 ml, bine închis;
- glicerină tehnică.

Modul de lucru pentru determinarea punctului de anilină se introduce în eprubeta aparatului 5 ml anilină proaspăt distilată și 5 ml de motorină deshidratată, măsurată cu pipete curate și uscate, efectuându-se montajul din fig. III.11.

Chiar după o agitare de câteva minute, se observă că cele două lichide formează două straturi distincte. Se încălzește încet, sub agitare, pînă cînd cele două straturi formează o singură fază, moment în care se citește temperatura. Se scoate eprubeta din baia de încălzire și se lasă să se răcească în aer pînă cînd amestecul anilină-motorină se tulbură și se citește din nou temperatura. Valoarea temperaturii citite reprezintă punctul de anilină.

După efectuarea mai multor determinări cu anilină și motorină, proaspete, rezultatele se înscriu în tabelul VII.7.

Tabelul VII.7.

Punctul de anilină al motorinei

Nr. det.	in °C	in °F

Avînd determinate densitatea și punctul de anilină, folosind relațiile (1) și (2) sau diagramele din figura VII.9 și VII.8, se calculează I.D. și C.G. Datele obținute se înscriu în tabelul VII.8.

În rezumat, lucrarea necesită efectuarea operațiilor din schema VII.4.

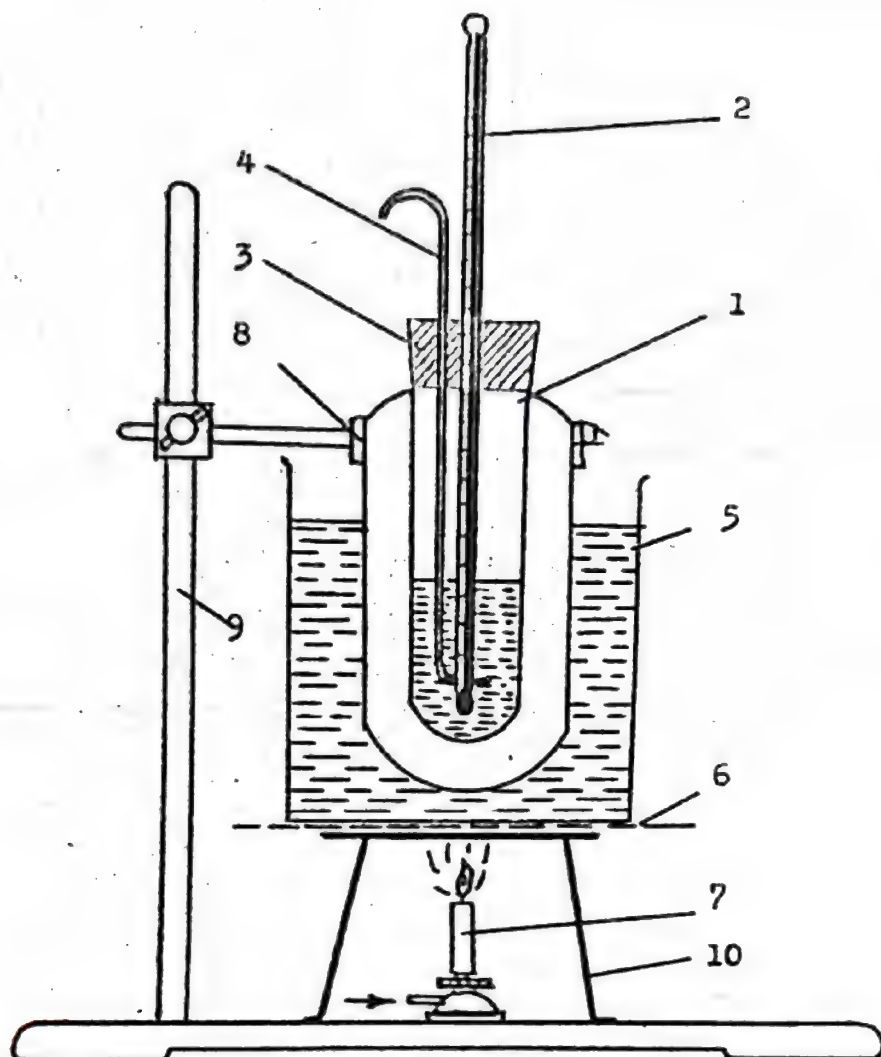


Fig.VII.9. Instalație pentru determinarea punctului de anilină.
1-eprubetă cu pereți dubli; 2-termometru; 3-dop; 4-agitator;
5-baie de încălzire; 6-sită de azbest; 7-bec de gaz; 8-clemă;
9-stativ; 10-trepied.

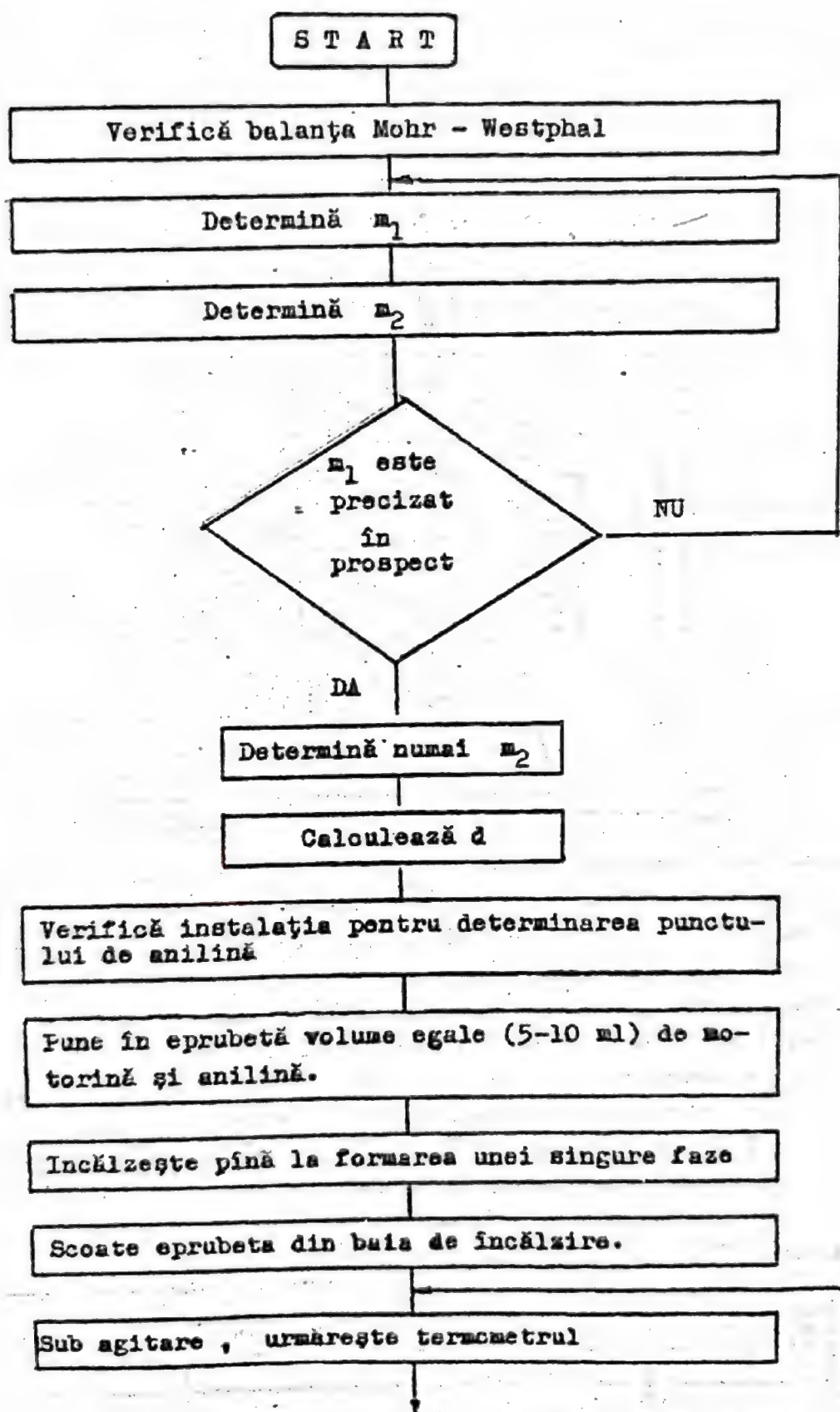
La determinarea grafică a I.D. valorile punctului de anilină și a densității motorinei cercetate, se înscriu pe nomograma din fig. VII.9 și se unesc printr-o dreaptă. Punctul de intersecție al acestei drepte cu dreapta din interiorul nomogramei, reprezintă valoarea indicelui Diesel. De exemplu, dacă $A = 67,5^{\circ}\text{C}$ și $d_4^{20} = 0,8512$, atunci $\text{I.D} = 52$ (vezi linia punctată de pe nomogramă)

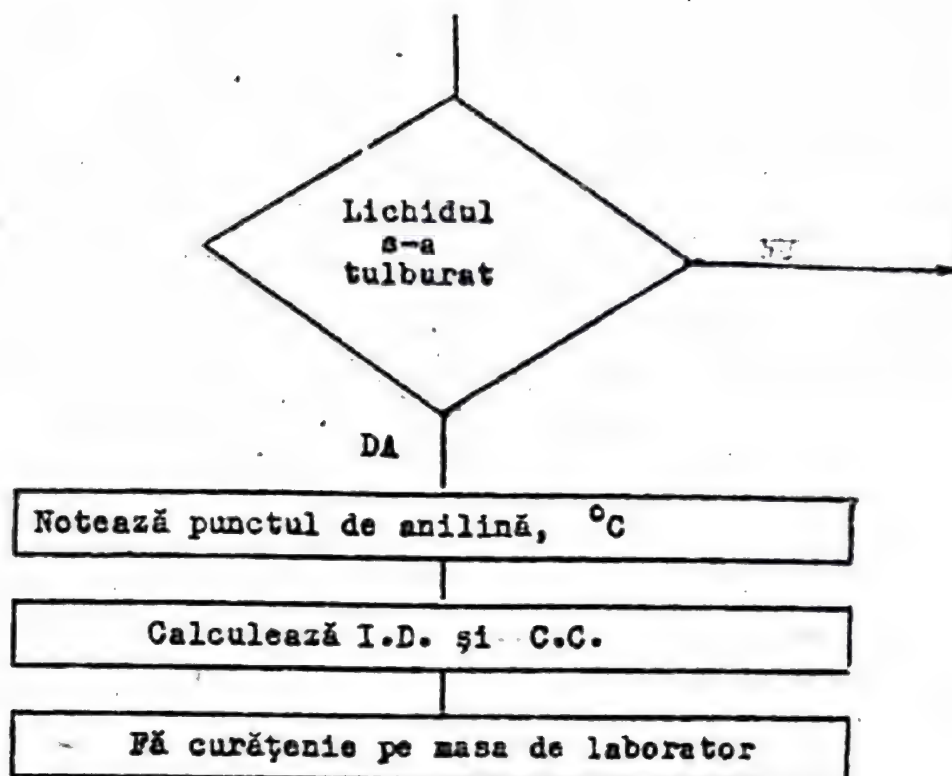
Tabelul VII.8

Valorile I.D. și a C.C. pentru motorina cercetată

Nr.det.	I.D. din :		C.C. din :	
	Calculat	Grafic	Calculat	Grafic

Schema VII.4. Determinarea I.D. și C.C. a unei motorine





Lucrarea VII-5

DETERMINAREA CIFREI DE IOD A UNEI BENZINE

Scopul lucrării. Aprecierea conținutului de hidrocarburi nesaturate din benzină prin intermediul cifrei de iod.

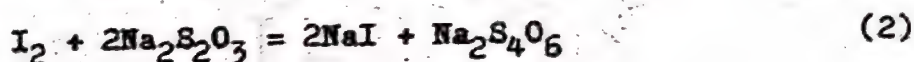
Definiție și importanță. Cifra de iod (C.I.) reprezintă cantitatea de iod, exprimată în grame, care se adăunează la hidrocarburi nesaturate dintr-o sută de grame de benzină. Ea se exprimă deci, în g I_2 /100 g benzină.

Prezența hidrocarburilor nesaturate în benzine sau uleiuri este nedorită. Aceste hidrocarburi prezentind o reactivitate mai mare, coferită de dubla legătură, pot suferi ușor reacții de oxidare și polimerizare în timp, cu formare de produse chimice care înrăutățesc calitatea. Apariția hidrocarburilor nesaturate în fracțiunile de distilare ale țițeiului este puțin probabilă, întrucât țițeiul brut nu le conține, iar distilarea are loc în condiții în care descompunerea termică este puțin probabilă. Prezența acestor hidrocarburi este rezultatul proceselor de cracare și dehidrogenare din prelucrarea secundară a fracțiunilor petroliere.

Conținutul global al hidrocarburilor nesaturate al unui produs petrolier poate fi apreciat prin intermediul C.I. La tratarea produsului de cercetat cu o soluție de iod, alchenele din compoziția acestuia îl adăionează conform reacției :



Determinarea C.I. se bazează pe tratarea benzinei cu o cantitate cunoscută de soluție alcoolică de iod în exces, urmată de titrarea excesului de iod cu o soluție titrată de tiosulfat de sodiu, când are loc reacția :



Aparatura

- flacoane conice cu dop rodat;
- pipete;
- cilindri gradati;
- biuretă;

Substanțe

- benzină de cercetat;
- soluție alcoolică de iod 0,1 n;
- soluție de KI 10% ;
- soluție de amidon 1% proaspăt preparată

Modul de lucru. Intr-un flacon conic cu dop rodat, cu capacitatea de 250 - 300 ml, se introduc 5-10 ml benzină, măsurați cu pipeta și 20-30 ml alcool etilic, măsurați cu cilindrul gradat. Din biuretă se adaugă 25 ml soluție alcoolică de iod 0,1 n. Se închide flaconul cu dop rodat și se agită câteva minute. Se adaugă 10 ml soluție iodură de potasiu 10% și 150 ml apă distilată, se agită din nou și se lasă la întuneric timp de 10 minute. Apoi se ia flaconul și i se spală dopul rodat deasupra acestuia și se titrează cu soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 n până la viraj galben deschis. Se adaugă 2 ml soluție de amidon, care va colora proba în albastru intens și se continuă titrarea cu tiosulfat de sodiu până la decolorarea soluției. Se notează volumul de tiosulfat de sodiu până la decolorarea soluției. Se notează volumul de tiosulfat de sodiu consumat la titrare.

În paralel se efectuează o probă martor cu aceleași cantități de reactivi, dar fără benzină, notându-se volumul de tiosulfat de sodiu consumat.

Cifra de iod se calculează cu relația :

- 208 -

$$C.I. = \frac{n_{Na_2S_2O_3} (N_1 - N_2) \cdot E_{Iod}}{10 \cdot m}$$

- în care :
- $n_{Na_2S_2O_3}$ - normalitatea soluției de tiosulfat de sodiu;
 - N_1 - volumul soluției de tiosulfat de sodiu consumat la titrarea probei martor, ml;
 - N_2 - volumul soluției de tiosulfat de sodiu consumat la titrarea probei, ml;
 - m - masa probei de benzină, g.

Se fac cel puțin trei determinări pentru aceeași benzină; datele se înscriu în tabelul VII.9.

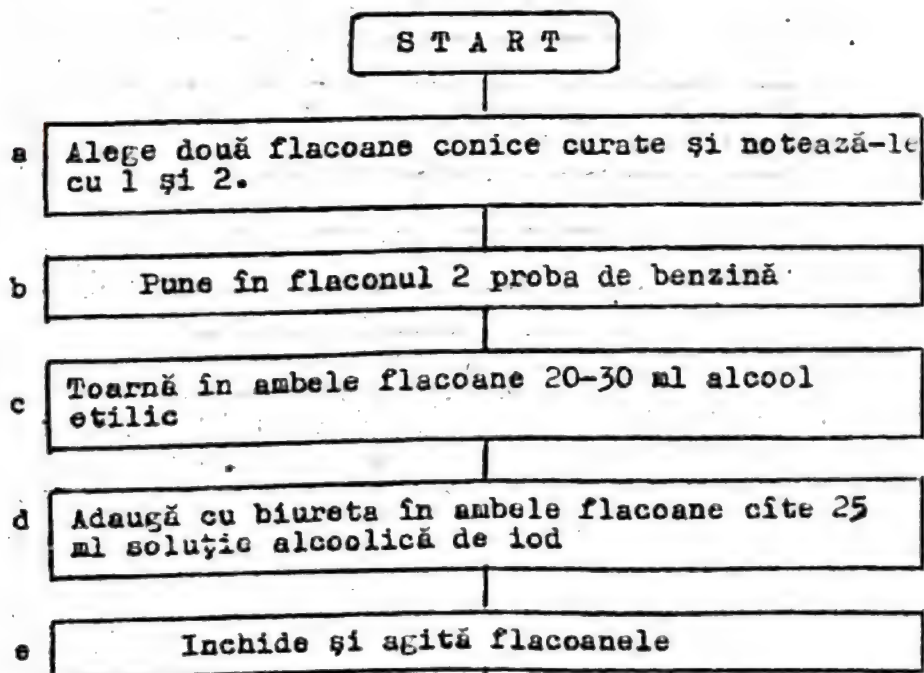
Tabelul VII.9

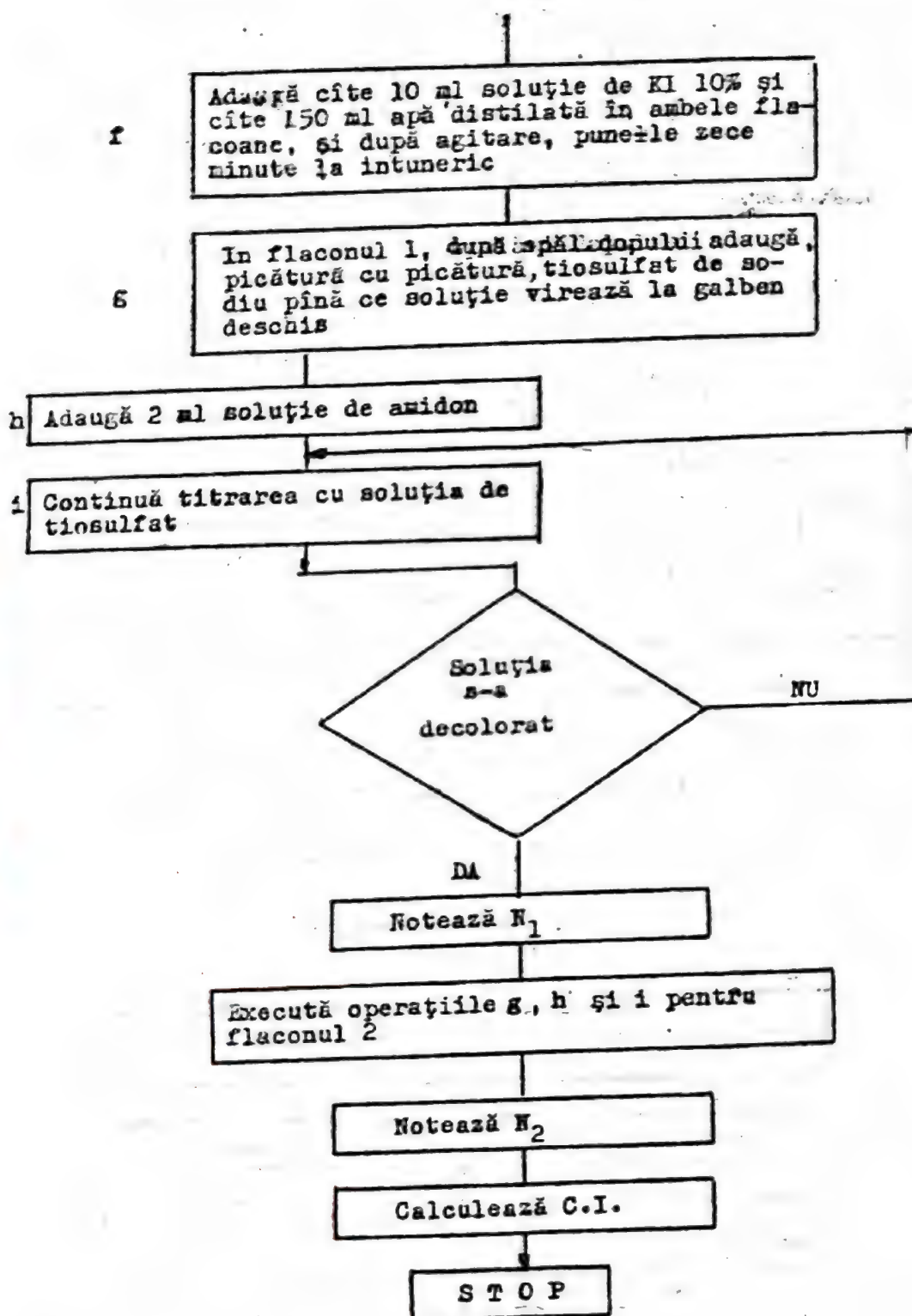
Datele referitoare la determinarea C.I. a benzinei

Nr. det.	m, g	$n_{Na_2S_2O_3}$, echiv./l	N_1 , ml	N_2 , ml	C.I., g/100 g

La determinarea C.I. a benzinei de cercetat se recomandă repetarea succesivă de operații, prezentată în schema VII.5.

Schema VII.5. Determinarea cifrei de iod





Probleme rezolvate

1. Pentru determinarea puterii calorice superioare a unui sort de cărbune, s-a supus combustiei în bomba calorimetrică 1,2 g probă și s-a constatat că temperatura citită pe termometrul Beckman, s-a modificat astfel: inițial 1,024, după 6 minute a devenit 1,040 și, după 12 minute de la aprindere, termometrul a arătat valoarea 2,816, după care în următoarele 16 minute a scăzut la 2,800 ‰. Să se calculeze puterea calorică a cărbunelui cercetat, știind că :

- echivalentul în apă al calorimetrului = 0,5 kg;
- masa apei din vasul calorimetric = 2,3 Kg kg;
- masa firului de fier ars = 0,012 g ;
- citirea temperaturii s-a făcut din minut în minut;
- căldura specifică a apei, 1 Kcal/Kg °C.

Rezolvare :

Pentru a putea aplica relația $P_g = \frac{c \cdot (A+C)(t_f - t_i + K) - b}{S}$, calculăm mai întâi corecțiile k și b .

$$k = (n-1) t_f + \frac{t_f - t_i}{2} = (12-1)0,001 + \frac{0,001-0,0026}{2} =$$

$$= 0,011 - 0,0004 = 0,0106 - 0,011^{\circ}\text{C}$$

$$b = 0,012 \cdot 1,6 = 0,0192 \text{ Kcal}$$

$$P_g = \frac{1 \cdot (2,30 + 0,5)(2,816 - 1,040 - 0,011) - 0,0192}{0,0012} =$$

$$= 4102,3 \text{ Kcal/Kg}$$

2. La determinarea puterii calorice a unui combustibil gazos cu ajutorul calorimetrului Junckers, în timpul arderii a 12 l gaz. prin calorimetru au trecut 6 kg de apă, iar din camera de ardere s-au scurs 8 g de condens. Diferența medie dintre temperatura apei la ieșirea și intrarea în calorimetru a fost de 11°C. Factorul de transformare a volumului din condițiile de lucru în condiții normale a fost de 0,98. Să se calculeze puterea calorică superioară și puterea calorică inferioară a combustibilului ars.

Rezolvare :

$$P_s = \frac{C.M.At}{P.V} = \frac{1.6.11}{0.98.0.012} = 5612,24 \text{ Kcal/m}^3\text{N} ;$$

$$P_i = P_s - \frac{600.m}{P.V} = P_s - \frac{600.0.008}{0.98.0.012} = 5214,08 \text{ Kcal/m}^3\text{N}$$

3. Densitatea unei motorine, $d_4^{20} = 0,845$, iar punctul ei de anilină de 58°C . Să se calculeze indicele Diesel.

Rezolvare :

Folosindu-ne de datele cuprinse în anexa VII.2, observăm că pentru domeniul de densitate $0,840 - 0,850$, pentru a trece în $d_{15,56}^{15,56}$, trebuie să se adauge $0,00215$,

$$d_{15,56}^{15,56} = 0,845 + 0,0021 = 0,847$$

Aplicînd relația

$$d = \frac{141,5}{d_{15,56}^{15,56}} - 131,5 \text{ , se obține } d = 35,56^\circ\text{API}$$

Pentru a calcula punctul de anilină în $^\circ\text{F}$, folosim relația:

$$A = 9/5 \cdot t + 32 = 9/5 \cdot 58 + 32 = 136,4^\circ\text{F}$$

Avînd cele două mărimi calculate în unitățile cerute de relația de definiție a I.D., pentru aceasta obținem :

$$I.D = \frac{d \cdot A}{100} = \frac{35,56 \cdot 136,4}{100} = 48,5$$

Folosind nomograma din fig. VII.9, se obține : $I.D = 48,2$

4. Peste 120 l benzină cu C.O. = 75 s-au adăugat 30 l izooctan pur. Să se calculeze C.O. a benzinei obținute.

Rezolvare :

Benzina cu C.O = 75 se comportă identic la detonație ca amestecul etalon cu 75% izooctan și 25% n-heptan. Considerînd că ar conține 75% izooctan, volumul acestuia ar fi $0,75 \cdot 120 = 90$ l

După adăugarea și a celor 30 l izooctan pur, volumul total devine $90 + 30 = 120$ l.

Volumul total al benzinei după amestecare este de 150 l.

$$C.O = \frac{V_{\text{izooctan}}}{V_{\text{benzină}}} \cdot 100$$

$$= \frac{120}{150} \cdot 100 = 80 .$$

5. Să se arate de câte ori este mai mare efectul caloric al arderii unui kilogram de carbon în exces de aer, față de efectul obținut la arderea aceleiași cantități de carbon cu aer insuficient.

Rezolvare :

În prezența unei cantități insuficiente de aer carbonul arde până la CO și se degajă o cantitate de căldură de $110,63 \text{ KJ.mol}^{-1}$, iar în exces de aer arde până la CO_2 degajând $393,77 \text{ KJ.mol}^{-1}$. Efectele termice ale arderii unui kilogram de cărbune în cele două situații va fi :

$$\frac{110,63}{12 \cdot 10^{-3}} = 9219,16 \text{ KJ/Kg} \quad \text{și} \quad \frac{393,77}{12 \cdot 10^{-3}} = 32814,16 \text{ KJ/kg}$$

Raportul cerut de problemă va fi :

$$R = \frac{32814,16}{9219,16} = 3,56$$

Probleme propuse

1. Să se calculeze volumul gazelor rezultate la arderea unui kilogram de păcură cu compoziția elementară: 12% H și 4% S, dacă arderea are loc cu cantitatea teoretică de aer.

Răspuns : 11346 litri.

2. Un combustibil gazos are următoarea compoziție: 0,1% H_2 , 2,1% C_2H_6 , 5,2% C_3H_8 , 66,7% C_4H_{10} și 25,5% C_5H_{12} . Să se calculeze volumul de aer necesar arderii unui m^3 de combustibil în condiții normale .

Răspuns : $735,728 \text{ m}^3$ aer.

3. Să se calculeze puterea calorică inferioară a hidrogenului și echivalentul în combustibil convențional a $10 \text{ m}^3 \text{ H}_2$.

Răspuns : $10810 \text{ KJ/m}^3 \text{ N}$; 3,7 Kg C.C.

4. Se ard 10 moli de metan în condiții normale. Să se calculeze volumele produselor rezultate și volumele de oxigen și de aer (20% O_2) necesare.

Răspuns : 224 l CO_2 ; 448 l H_2O ; 448 l O_2 ; 2240 l aer.

5. Să se calculeze cantitatea de căldură degajată prin arderea a $0,05 \text{ m}^3$ gaz de cocserie: $\text{H}_2 = 60\%$, $\text{CH}_4 = 25\%$, $\text{CO} = 7\%$ și gaze ne-combustibile = 8%, știind că prin ardere 1 mol H_2 degajă 58 Kcal ,

1 mol CO, 69 Kcal și 1 mol CH₄ degajă 213 Kcal.

Răspuns : 207 Kcal.

6. Prin arderea unui mol de acetilenă, în condiții normale, se degajă 312 Kcal. Să se calculeze cantitatea de căldură ce se va degaja prin arderea unui m³ acetilenă, dacă randamentul reacției este de 95% .

Răspuns : 13,2 Kcal.

7. Să se calculeze volumul benzinei cu C.O. = 98, ce se poate obține prin amestecarea a 200 l benzină cu C.O. = 75, cu izooctan pur.

Răspuns : 2500 l.

8. Să se determine puterea calorică a gazului de generator ce conține 2,8% CO₂, 30,3% CO, 5,1% CH₄, 0,25% C₂H₄, 12,2% H₂ și 35% N₂. Entalpiile de combustie ale gazelor combustibile din amestec sînt 67,63 , 212,759 , 337,2 și 68,3 Kcal.mol⁻¹ pentru CO, CH₄, C₂H₄ și respectiv H₂.

Răspuns : 1620 Kcal/m³N.

9. Oxigenul aflat într-un tub de 20 l la 120 atm. se consumă pentru combustii în bomba calorimetrică. Pentru cîte combustii va ajunge oxigenul, dacă volumul bombei calorimetrice este de 350 cm³, iar presiunea necesară în timpul combustiei este de 25 atm.

Răspuns : 217 combustii.

10. O motorină cu densitatea de 0,97 g/cm³ are punctul de ani-lină 58°C. Să se calculeze indicele Diesel al acesteia.

Răspuns : I.D. = 43.

Capitolul VIII

LUBRIFIANTI

Lubrifiantii sînt substanțe lichide, solide sau chiar gazoase, care, interpuse între suprafețele de contact și în mișcarea ale organelor de mașini conduc la micșorarea frecării, astfel încît uzura acestora să fie minimă și să nu aibă loc o creștere prea mare a temperaturii.

Funcție de condițiile concrete de utilizare a unui lubrifiant, acesta poate îndeplini și alte roluri. Astfel, în cazul ungerii motoarelor cu ardere internă, uleiul servește și la :

- înlăturarea căldurii rezultate prin frecare și parțial prin combustie;
- împiedică fenomenele de coroziune produse de influența concomitentă a umidității și a oxigenului din aer și de produsele de ardere;
- etanșează pistoanele în cilindri pentru a asigura comprimarea;
- reține produsele arderii incomplete, precum și diferite impurități care contribuie la formarea cocsului și la uzura pieselor.

Intreruperea unui film continuu sau aproape continuu de lubrifiant între suprafețele de contact ale organelor de mașini, care în funcționare sînt în mișcare relativă și apasă una pe alta, constituie operația de ungere. Prin ungere se înlocuiește frecarea uscată dintre piese cu frecarea fluidă sau semifluidă din interiorul filmului. Stratul de lubrifiant trebuie să aibă o grosime suficientă de mare pentru a acoperi asperitățile celor două suprafețe și aceasta este cu atît mai subțire cu cît suprafețele sînt mai netede. Formarea filmului și calitatea ungerii depind de natura și proprietățile lubrifiantului folosit.

Aceste proprietăți, în funcție de importanța pe care o au în procesul efectiv de ungere, se grupează în mai multe clase : de ungere și de curgere, de stabilitate și de puritate și de identificare.

Din prima categorie de proprietăți fac parte onctivitatea și viscozitatea.

Onctivitatea, sau puterea de ungere, reprezintă capacitatea

lubrifiantilor lichizi sau semisolizi de a adera la suprafetele metalice si de a forma pe acestea o pelicula rezistentă, care să împiedice contactul direct dintre piesele in mișcare, in scopul eliminării frecarilor uscate și asigurării ungerii la limita.

Viscozitatea - proprietate intrinsecă de curgere a lubrifiantului - influențează hotărîtor asupra calităților de exploatare cerute acestuia, determinind mărirea coeficientului de frecare și, implicit, pierderile de putere, precum și viteza de curgere a acestuia printre suprafetele metalice.

Ambale proprietăți - onctualitatea și viscozitatea uleiurilor influențează hotărîtor azara la pornire; prima contribuie la menținerea peliculei de ulei pe suprafață in timpul opririlor, iar a doua asigură accesul rapid al lubrifiantului la locurile de frecare.

Din a doua categorie de proprietăți fac parte stabilitatea la oxidaare, aciditatea și efectul coroziv, conținutul de impurități mecanice și apă, cifra de cocs Conradson, conținutul de cenușă etc.

In cea de-a treia categorie de proprietăți ale lubrifiantilor intră densitatea, culoarea și transparența, fluorescența, punctul de inflamabilitate, punctul de picurare, conductivitatea termică, căldura specifică și comportarea față de materialele de etanșare.

Toate aceste proprietăți ale lubrifiantilor pot fi modificate prin aditivare.

Aditivii sînt produse complexe, in general de natură organică sau organo-metalică, solubile in masa lubrifiantului. Uneori se utilizează și adzusuri sub formă de particule solide - grafitul și sulfura de molibden - îndesobi pentru mărirea rezistenței la presiuni înalte. Astfel, prin cercetări laborioase s-au descoperit multe clase de aditivi pentru îmbunătățirea onctualității, pentru îmbunătățirea indicelui de viscozitate, pentru coborîrea punctului de congelare, aditivi antioxidanți și anticorozivi, aditivi anti-spumanti, aditivi detergenți și aditivi polifuncționali.

Partea practică a acestui capitol constă in determinarea celor mai importante caracteristici ale uleiurilor lubrifiante. Se va determina viscozitatea mai multor sorturi de ulei lubrifiant, la mai multe temperaturi, folosindu-se viscosimetrul Engler. Se va determina cifra de aciditate și punctul de inflamabilitate a unui ulei de motor proaspăt și a aceluiași tip de ulei, după o utilizare estimată prin numărul de kilometri rulați (1000, 2000, 3000 etc). Ultima lucrare a acestui capitol se referă la determinarea punctului de picurare a citorva sorturi de unsori consistente, cu aparatul Ubbelohde.

Lucrarea VIII.1

DETERMINAREA VISCOSITĂȚII

Scopul lucrării. Însușirea tehnicii de lucru cu viscosimetrul Engler și determinarea influenței temperaturii asupra viscosității.

Definiție și unități de măsură

Viscozitatea caracterizează frecarea internă a lubrifiantului. Această mărime fizică este dependentă de temperatură și presiune, aspect ce nu poate fi neglijat în cazul cuplelor de frecare cu viteză mare și greu încărcate.

Pentru a stabili semnificația fizică și unitățile de măsură a viscosității, ne vom folosi de modelul mecanic reprezentat în fig. VIII.1. Considerăm că în masa unui lichid s-au introdus două plăci A și B, situate la o distanță oarecare z . Dacă placa A se pune în mișcare, aceasta va antrena și straturile de lichid din vecinătatea sa. Straturile de lichid opun însă o rezistență la deplasare, în așa fel încât, straturile mai depărtate de placa A, în mișcare, se vor deplasa cu viteze din ce în ce mai mici, iar stratul vecin plăcii B, fixă, va avea viteza zero.



Fig.VIII.1. Modelul mecanic pentru definirea viscosității dinamice a fluidelor.

Forța F , necesară deplasării plăcii A va fi proporțională cu suprafața acesteia, S , și cu variația vitezei, funcție de distanța dintre plăci, perpendicular pe direcția de mișcare a straturilor de lichid, dw/dz , gradientul de viteză, conform ecuației :

$$F = \eta \cdot S \cdot \frac{dw}{dz} \quad (1)$$

în care factorul de proporționalitate η reprezintă chiar viscozitatea dinamică a fluidului.

Dimensiunile viscozității se obțin din relația (1) scrisă sub formă :

$$[\eta] = \frac{[F]}{[S]} \cdot \frac{[dz]}{[dw]} = \frac{\text{forță}}{\text{suprafață}} \cdot \frac{\text{lungime}}{\text{viteză}} \quad (2)$$

sau

$$[\eta] = \frac{M.L.T^{-2}}{L^2} \cdot \frac{L}{L.T^{-1}} = M.L^{-1}.T^{-1} \quad (3)$$

$$[\eta]_{CGS} = g.cm^{-1}.s^{-1} \quad (4)$$

Unitatea de măsură a viscozității în sistemul CGS se numește poise și se notează cu litera P.

$$1 P = 1 g/cm.s \quad (5)$$

Se utilizează de asemenea, și submultiplul acestuia centipoise-ul care se notează cu cP.

$$1 P = 100 \text{ cP (centipoise)} \quad (6)$$

În sistemul internațional (SI), înlocuind unitățile corespunzătoare mărimilor din formule (2), se obține :

$$[\eta]_{SI} = \frac{N.s}{m^2} = 0,102 \frac{kgf.s}{m^2} = 1 dP = 1000 \text{ cP} \quad (7)$$

Viscozitatea cinematică (ν) se determină din cea dinamică cunoscând densitatea lichidului la temperatura respectivă (ρ_t) :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho_t} \quad (8)$$

Unitățile de măsură ale viscozității cinematice (ν) sunt :

$$[\nu]_{SI} = 1 \left[\frac{m^2}{s} \right] = 10^4 \left[\frac{cm^2}{s} \right] = 10^4 \text{ St} = 10^6 \text{ cSt} \quad (9)$$

în care St este stokes-ul, iar cSt este submultiplul său, centi-stokes-ul.

În afară de viscozitatea dinamică și cinematică, în practica caracterizării lubrifianților se folosește mult viscozitatea relativă convențională, μ , exprimată în grade engler (E°).

Între viscozitatea cinematică exprimată în cSt și viscozitatea relativă engler, există corespondența :

$$\nu_{cSt} = \begin{cases} 7,32 \mu_{E^\circ} - \frac{6,31}{\mu_{E^\circ}}, & \text{pentru } \mu_{E^\circ} = 1 + 10 \\ 7,4 \mu_{E^\circ} & \text{pentru } \mu_{E^\circ} \geq 10 \end{cases} \quad (10)$$

Viscozitatea convențională Engler reprezintă raportul dintre timpul de scurgere din viscozimetrul Engler a 200 ml produs de cercetat la o anumită temperatură și timpul de scurgere a 200 ml apă distilată la temperatura de 20°C.

Prezenta lucrare are drept scop cunoașterea viscozimetrului Engler și determinarea viscozității unor uleiuri lubrifiante la mai multe temperaturi.

Aparatura

- viscozimetru Engler cu încălzire cu gaz, sau cu încălzire electrică, complet, așa cum este prezentat în fig.VIII.2.

- cronometru.

Substanțe

- apă distilată pentru verificarea constantei aparatului și uleiuri de cercetat.

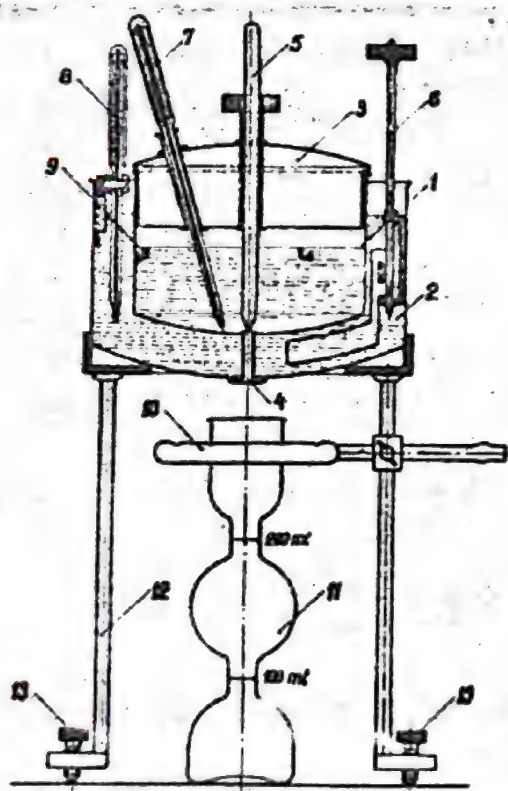


Fig.VIII.2. Viscozimetrul Engler :

- 1-rezervor' pentru probă;
- 2-baie de încălzire;
- 3-capac; 4-orificiu de scurgere;
- 5- tijă de lemn;
- 6-agitator; 7 și 8-termometre;
- 9-repere; 10- bec de gaz;
- 11-balon de colectare cu două repere;
- 12-trepied;
- 13-șuruburi de reglare.

Vasul 1, este prevăzut în interior cu trei repere 9, ascuțite și dispuse la un unghi de 120° între ele, care servesc pentru indicarea nivelului pînă la care se toarnă lichidul de cercetat și pentru verificarea poziției perfect verticale a aparatului, poziție ce se poate regla cu ajutorul șuruburilor 13 din vârful picioarelor trepiedului 12.

În jurul vasului 1 se găsește baia metalică 2 în care se introduce lichidul care servește la menținerea temperaturii constante

la timpul determinării. În funcție de temperatura la care se determină viscozitatea, drept lichid de termostatare se folosește apa, glicerina sau uleiul ugor. Temperatura băii este indicată de termometrul 7. Pentru omogenizarea temperaturii lichidului din baie și pentru îmbunătățirea transferului de căldură între probă și lichidul din baie, aparatul este prevăzut cu un agitator de mină 6.

Modul de lucru. Înainte de efectuarea determinării propriu-zise, este bine să se verifice constanta aparatului. Pentru aceasta se măsoară timpul de scurgere, la 20°C, a 200 ml apă distilată. Dacă timpul măsurat este cuprins între 50 și 52 secunde, înseamnă că aparatul poate fi folosit pentru efectuarea determinărilor de viscozitate.

Pentru determinarea viscozității, înainte de a se introduce proba de ulei în vasul 1, acesta trebuie să fie spălat și uscat. În timpul determinărilor, temperatura băii se menține la 20°C, în cazul încercărilor la 20°C și cu 1-2°C mai mare decât temperatura probei, pentru încercările la temperaturi mai mari (40, 50, 100°C).

Se introduce uleiul de cercetat în vasul 1 până la virfurile reperelor 9. Tubul de scurgere 4 trebuie să fie plin, ceea ce se realizează ridicând puțin tija de lemn 5 și apoi coborînd-o. Cu ajutorul agitatorului de mină 6 se omogenizează temperatura băii. Când se constată că temperatura probei a ajuns la valoarea dorită se menține constantă 5 minute, se ridică tija de lemn 5 și se măsoară, cu ajutorul unui cronometru, timpul de scurgere a 200 ml ulei. Uleiul se scurge într-un balon Engler 11, de formă specială, cu două repere, unul la 100 ml și altul la 200 ml.

Viscozitatea uleiului, la o anumită temperatură, se calculează cu ajutorul formulei :

$$\mu_t = \frac{\tau_t}{\tau_{H_2O}} \cdot \eta \quad (11)$$

în care: μ_t - viscozitatea produsului de cercetat la temperatura t , în grade Engler;

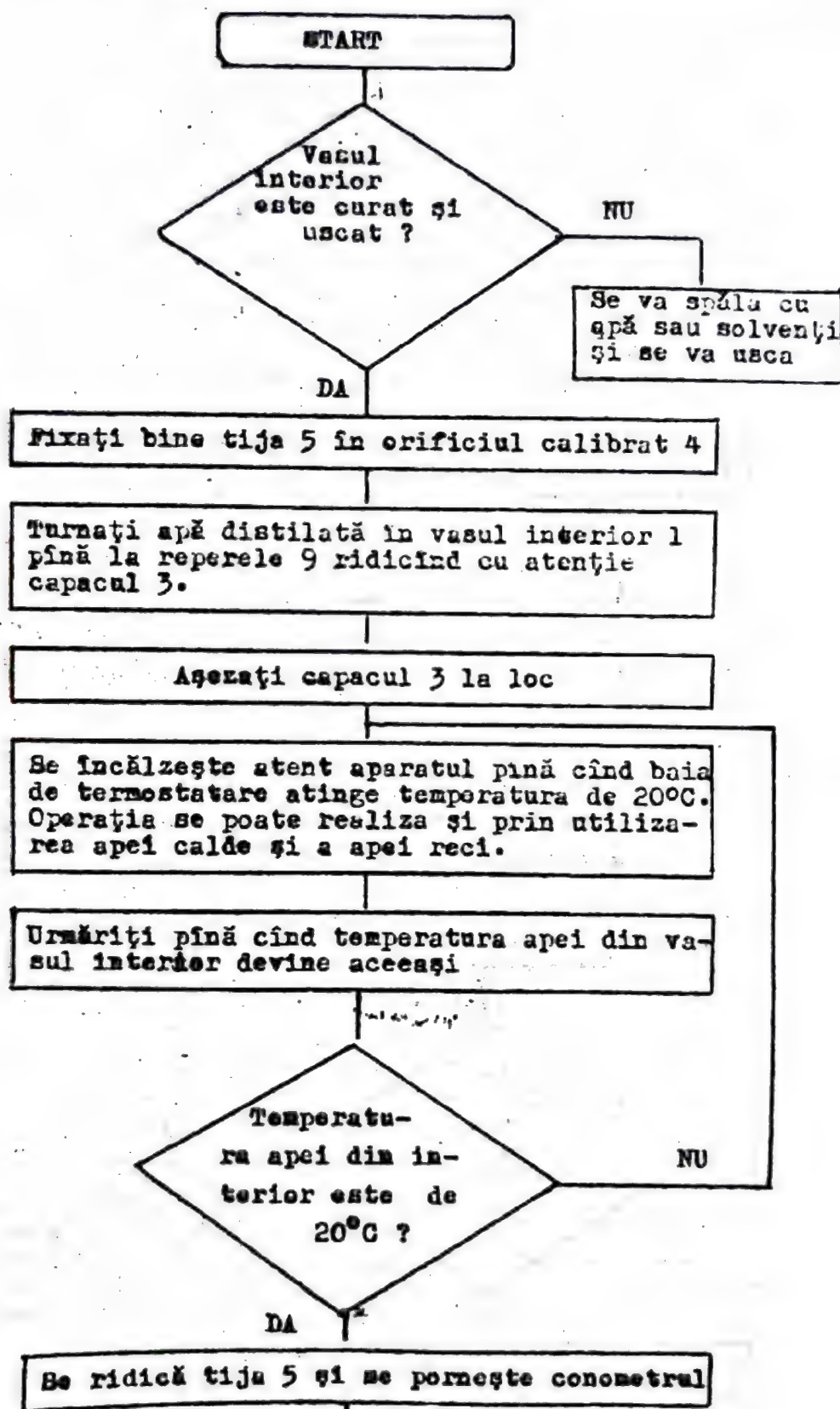
τ_t - timpul de scurgere a 200 ml de produs la temperatura t , secunde;

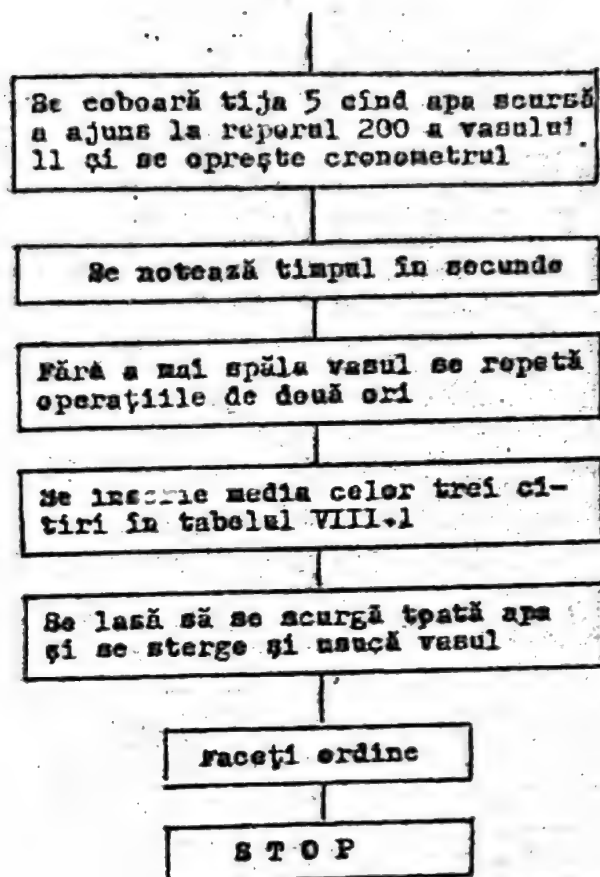
τ_{H_2O} - constanta viscosimetrului, 50-52 secunde.

Se va determina constanta unui sort de ulei mineral la mai multe temperaturi, repetîndu-se fiecare determinare de trei ori, făcîndu-se media determinărilor.

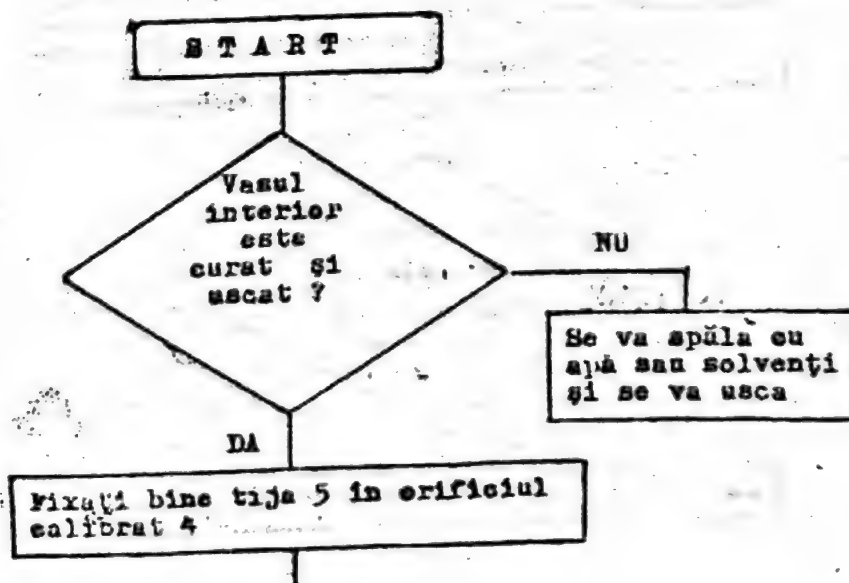
Rezultatele obținute se înscriu în tabelul VIII.1.

Schema VIII.1. Determinarea constantei viscozimetrelui Engler





Schema VIII.2. Determinarea viscozității uleiurilor de cercetat, în funcție de temperatură, cu aparatul Engler.



Turnați ulei în vasul interior pînă la reperele 9 ridicînd cu atenție capacul 3

așezați capacul 3 la loc

Incălziți aparatul pînă cînd baia de termostatare atinge temperatura de 30° C.

DA

Temperatura
uleiului este
tot de 30° C

NU

Se ridică tija 5 și se pornește cronometrul

Se coboară tija 5 cînd uleiul scurs a ajuns la reperul 200 a vasului 11 și se oprește cronometrul.

Se notează timpul în secunde

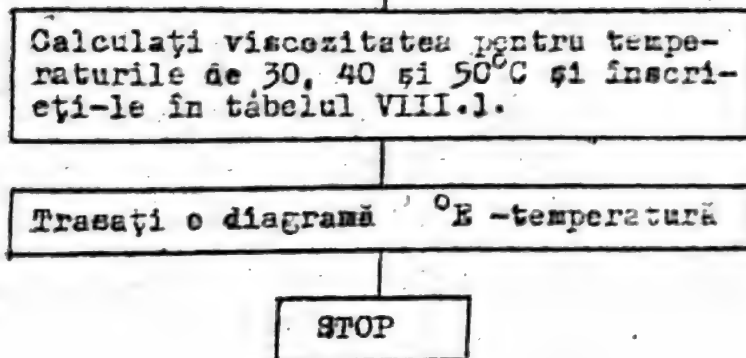
Se repetă operația de două ori la aceeași temperatură.

Media celor trei determinări se scrie în tabelul VIII.1

Se repetă determinările pentru temperaturile de 40 și 50° C.

Curățați și uscați bine vasul interior și întreg aparatul

Faceți ordine pe masa de lucru



Tabelul VIII.1

Datele obținute la determinarea viscozității Engler

Produsul cercetat :				
Nr. det.	Temperatura, °C	ζ_t , sec.	ζ_{H_2O} , sec	μ , °E

Pentru verificarea constantei aparatului și determinarea viscozității uleiurilor de cercetat se vor executa operațiile din schemele de lucru VIII.1 și VIII.2.

Lucrarea VIII.2.

DETERMINAREA PUNCTULUI DE INFLAMABILITATE SI DE APRINDERE

Scopul lucrării. Însușirea modului de lucru și aparatul Marcusson pentru determinarea punctului de inflamabilitate și a punctului de aprindere a unui ulei lubrifiant. Înțelegerea semnificației și importanței acestora.

Definiție. Prin punct de inflamabilitate, se înțelege temperatura la care o probă de produs petrolier, încălzită în condiții determinate, degajă o cantitate de vapori care împreună cu aerul, formează un amestec combustibil ce se aprinde la contactul cu flacăra.

Cantitatea de vapori acumulată la suprafața oricărui lichid combustibil, depinde de compoziție, de temperatură, de construcția aparatului și de condițiile de lucru. Dacă proba de cercetat este încălzită la o temperatură mai ridicată, la care se degajă o cantitate mai mare de vapori, astfel încât după aprinderea explozivă

să continue arderea, temperatura la care se produce acest fel de aprindere, se numește "punct de ardere" al produsului în aparatul respectiv.

Cunoașterea punctului de inflamabilitate și de ardere a unui ulei lubrifiant, dă indicații cu privire la pericolul de aprindere în timpul întrebuințării sau chiar în timpul depozitării.

În general, aparatele pentru determinarea punctului de inflamabilitate, servesc și la determinarea punctului de aprindere.

În cazul uleiurilor lubrifiante, adică produse cu punct de inflamabilitate și de ardere ridicat, determinarea acestora se face cu ajutorul aparatului Marcușson.

Aparatura

- aparat Marcușson complet conform fig. VIII.3;
- bec Teclu pentru încălzirea băii de nisip;

Substanțe

- ulei de corcetat proaspăt și uzat.

Descrierea aparatului Marcușson și modul de lucru. Aparatul Marcușson, fig. VIII.3 constă dintr-un creuzet 2, de porțelan sau de fontă, introdus într-o baie de nisip 1, încălzită electric sau cu un bec de gaz.

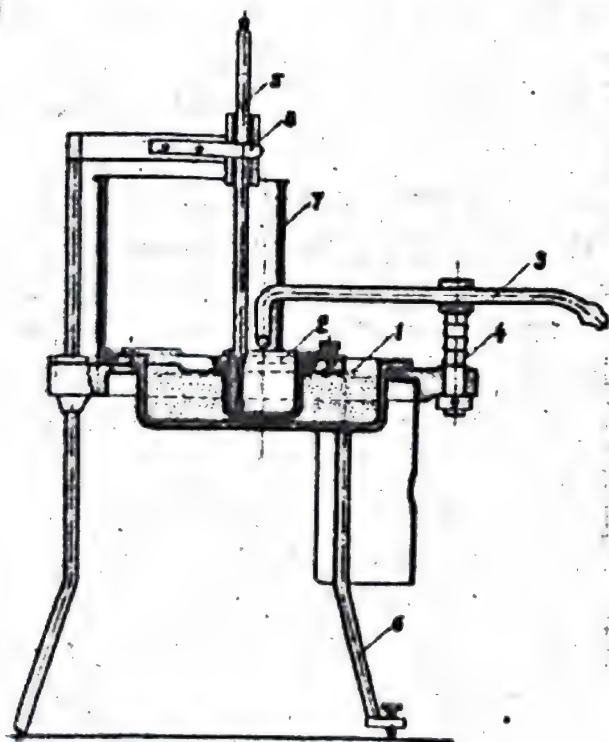


Fig.VIII.3. Aparatul

Marcușson:

- 1- baie de nisip; 2-creuzet de porțelan; 3-bec;
- 4- ax; 5-termometru ;
- 6-picioare; 7-apărătoare de tablă; 8-clemă.

Creuzetul aparatului are diametrul și înălțimea de 40 mm și este prevăzut în interior cu două repere circulare, la 10 și respectiv 15 mm, de la marginea superioară.

În cazul fracțiunilor grele de cercetat, proba se toarnă pînă la reperul de jos, iar în cazul fracțiunilor ușoare, pînă la reperul superior.

Temperatura probei, se măsoară cu ajutorul termometrului 5 (40 - 260°C pentru produsele mai ușoare sau 190 - 410°C, pentru cele mai grele). Termometrul este fixat în clema 8, în așa fel încît bulbul acestuia să fie la o înălțime de circa 2 mm de fundul creuzetului. Pentru a se evita unele erori inadmisibile se recomandă ca aparatul să se așeze într-un loc lipsit de curenți de aer și întunecos. De asemenea, baia de nisip se încălzește în așa fel, ca pînă la vreo 30°C sub punctul de aprindere presupus pentru produsele cu punct de aprindere sub 250°C, și la vreo 50°C sub punctul de aprindere presupus pentru produsele ce se aprind peste 250°C, temperatura să urce cu 5-7°C pe minut, iar de aici înainte, numai cu 3°C pe minut ($\pm 0,5^\circ$).

De la această temperatură se încearcă aprinderea la, fiecare grad Celsius, apropiindu-se becul 3, cu flacăra de aprindere, de suprafața lichidului și rotindu-se încet timp de 2-4 secunde, astfel încît vârful flăcării să fie la 2 - 3 mm de această suprafață. Lungimea flăcării nu trebuie să depășească 10 mm. Cînd apare o li-cărare precisă, se citește temperatura, care este "punctul de inflamabilitate".

După ce s-a stabilit punctul de inflamabilitate, se continuă încălzirea, încercîndu-se din grad în grad, cu ajutorul flăcării de aprindere, care este temperatura la care uleiul aprins, arde continuu, la suprafață, stabilindu-se astfel "punctul de ardere". Pentru uleiurile ușoare, el este cu 15° mai ridicat decît punctul de inflamabilitate, iar pentru uleiurile grele, cu aproximativ 35° mai sus.

Ca rezultat, se ia media aritmetică a două determinări, admițîndu-se la repetabilitate, diferențe maxime față de această medie $\pm 3^\circ$ în cazul punctelor de inflamabilitate sub 250°C, de 4° între 250 și 300°C și de $\pm 5^\circ$ la peste 300°C, iar la reproductibilitate, cu cîte 1° , peste aceste diferențe (STAS 5489-56).

Rezultatele obținute, se vor consemna în tabelul VIII.2.



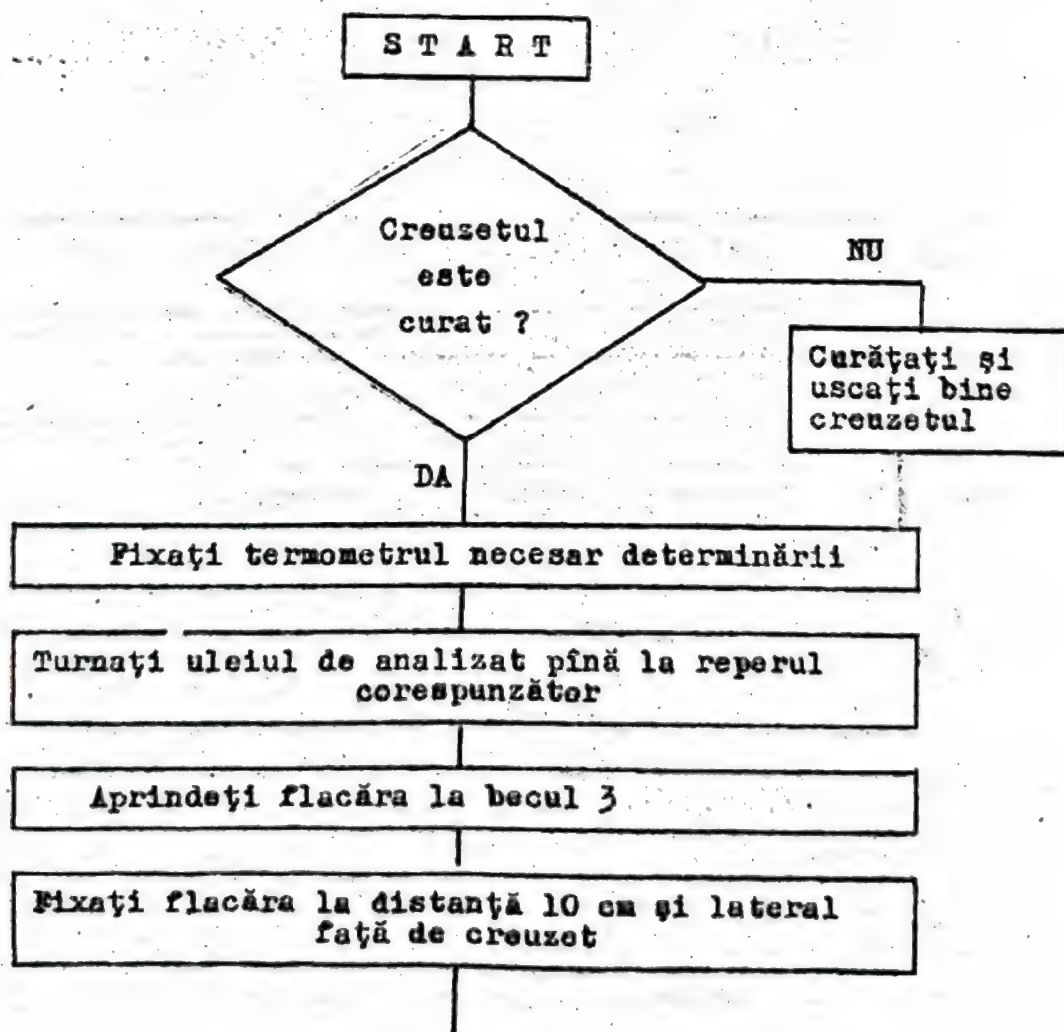
Tabelul VIII.2

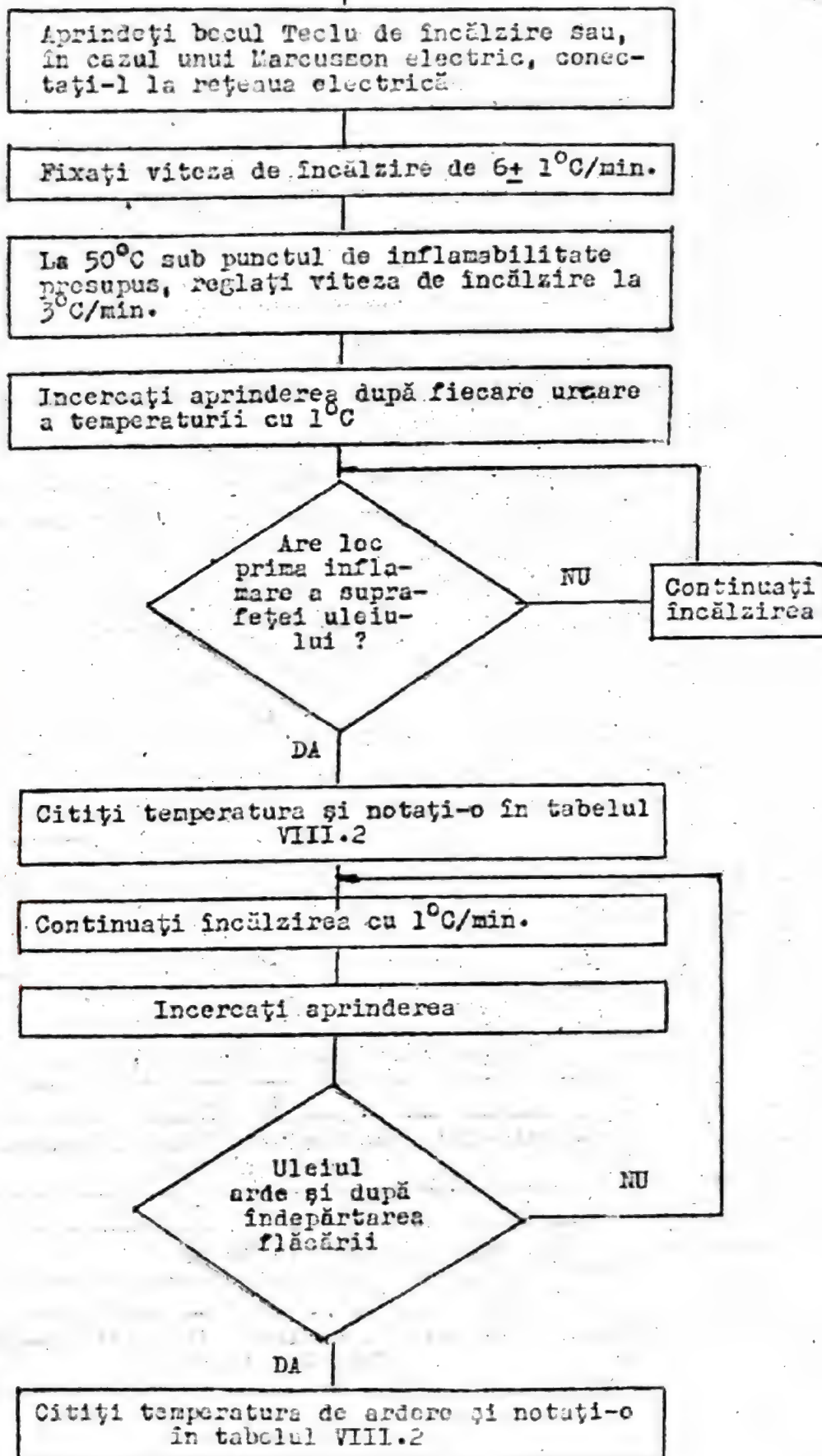
Punctul de inflamabilitate și de ardere a uleiurilor
cercetate

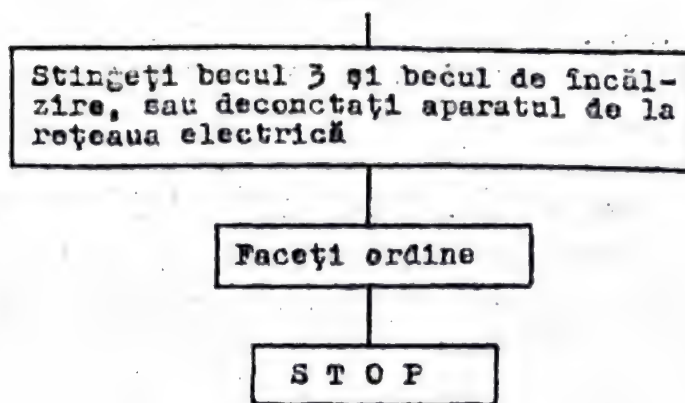
Nr.	Produsul cercetat	Punct de infla- mabilitate , °C	Punct de ardere , °C	Observații

Rezultate reproductibile se vor obține dacă, de fiecare dată, se va urma schema VIII.3 în care sînt prezentate succesiunea operațiilor.

Schema VIII.3. Determinarea punctului de inflamabilitate și de ardere a uleiurilor cu aparatul Marcusson.







Lucrarea VIII.3.

DETERMINAREA CIFREI DE ACIDITATE

Scopul lucrării. Însușirea metodei de determinare a cifrei de aciditate la uleiuri proaspete și la uleiuri uzate. Corelarea modificării cifrei de aciditate cu parcursul în kilometri, în cazul unui ulei de motor de automobil.

Definiție și unități de măsură. Uleiurile rafinate neaditive și proaspete conțin mici cantități de acizi organici - aciditatea organică și urme de acid sulfuric, rămas ca urmare a neutralizării incomplete după rafinarea acidă, aciditatea minerală. Aciditatea totală a uleiurilor se exprimă prin cifra de aciditate, adică prin cantitatea de hidroxid de potasiu, exprimată în miligrame, necesară pentru neutralizarea acizilor organici și minerali dintr-un gram de ulei.

Intrucât în timpul exploatării, cifra de aciditate se modifică, uleiul se aditivează cu unele substanțe cu caracter alcalin care pot neutraliza acizii puternici ce apar în uleiuri, datorită contactului acestora cu unii produși rezultați prin arderea sulfului din combustibili.

Rezerva de alcalinitate se exprimă prin cifra de bazicitate, mărime ce se determină prin titrare cu acid clorhidric și care se exprimă tot în miligrame hidroxid de potasiu pe gramul de ulei.

Standardul de calitate a uleiurilor neaditive M 20, M 30, M 40, M 50 (STAS - 751 - 70) prevede că aciditatea minerală și alcalinitatea trebuie să fie zero, iar aciditatea organică de maximum 0,05 mg KOH/g ulei. Pentru uleiurile multigrad Extra, STAS 9171-73 prevede cifra de bazicitate de 1 mg KOH/g ulei.

Prezența acizilor în uleiurile lubrifiante mărește corozivitatea acestora, acțiune sporită și sub acțiunea gazelor de carter care conțin o mare cantitate de vapori de apă, produse de oxidare a sulfului etc.

Cunoașterea cifrei de aciditate și a cifrei de bazicitate la uleiul proaspăt și la același ulei în exploatare, permite să se aprecieze momentul optim de înlocuire a acestuia. Pentru aceasta se aplică metoda intersecției curbelor de aciditate și de alcalinitate.

În fig. VIII.4, se dă diagrama de variație a acidității și bazicității în cazul uleiului Extra, folosit într-un motor ER 211.

Conform cu diagrama din fig. VIII.4, uleiul trebuie schimbat pe un parcurs de 3.000 km. Dacă rezerva alcalină a uleiului este mai mare, intersecția celor două curbe are loc după un parcurs mai mare, astfel la uleiul Super aceasta este de 6.000 km.

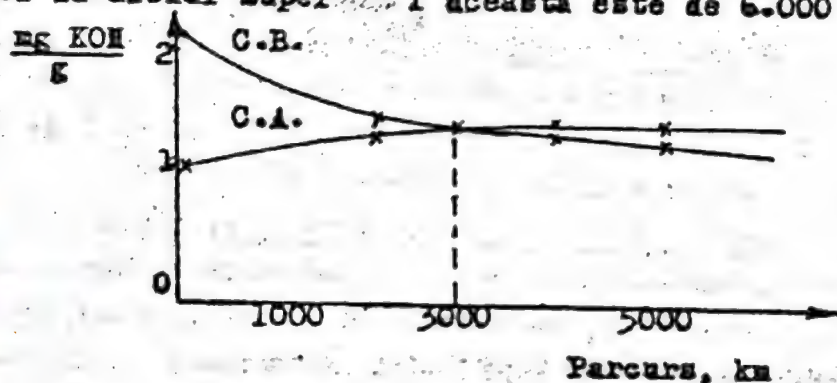


Fig. VIII.4. Aprecierea momentului optim de schimbare a uleiului prin metoda intersecției curbelor de aciditate și de bazicitate.

În prezenta lucrare se descrie numai modul de determinare a cifrei de aciditate și, partea practică a lucrării constă în determinarea acestui indicator la un ulei proaspăt și la același tip de ulei, după o utilizare pe parcursuri diferite, exprimate în mii de kilometri.

Aparatura

- 3 flacoane conice de 250 cm³;
- biuretă automată de 50 cm³;
- sticle picurătoare cu indicatori.

Reactivi

- mostre de ulei de cercetat;
- solvent benzen/alcool = 2:1 ;
- soluție titrată de KOH 0,1 n ;

- indicatori de culoare fenolftaleină și timolftaleină

Efectuarea determinării. Într-un flacon conic de 250 ml, curat și perfect uscat, se cântărește la balanța analitică, o probă de 3 - 5 g ulei lubrifiant, după cum aciditatea uleiului este mai mare sau mai mică. Pentru dizolvarea probei, se adaugă 30 ml solvent format din benzen și alcool etilic absolut în raportul 2:1, în prealabil neutralizat cu o soluție alcoolică de KOH n/10, în prezență de fenolftaleină ca indicator. Apoi se titrează aciditatea totală cu o soluție alcoolică de KOH n/10 până la apariția culorii roșii persistente. Pentru uleiurile de culoare închisă se recomandă să se folosească drept indicator de culoare timolftaleina.

Pentru fiecare mostră de ulei se fac trei determinări și rezultatul se ia media acestora.

Datele analizei sînt înscrise în tabelul VIII.3.

Tabelul VIII.3

Datele experimentale referitoare la determinarea cifrei de aciditate a uleiurilor.

Nr. det.	Felul uleiului	Parcursul, km	Proba, g	N, ml KOH	T, g KOH/ml	C.A., mg KOH/g

Cifra de aciditate se calculează cu relația :

$$C.A. = \frac{N \cdot T}{a} \cdot 1000 \quad \text{mg KOH/g} \quad (12)$$

în care: N - volumul soluției de hidroxid de potasiu consumat la titrare, în ml;

T - titrul soluției de hidroxid de potasiu, g/ml;

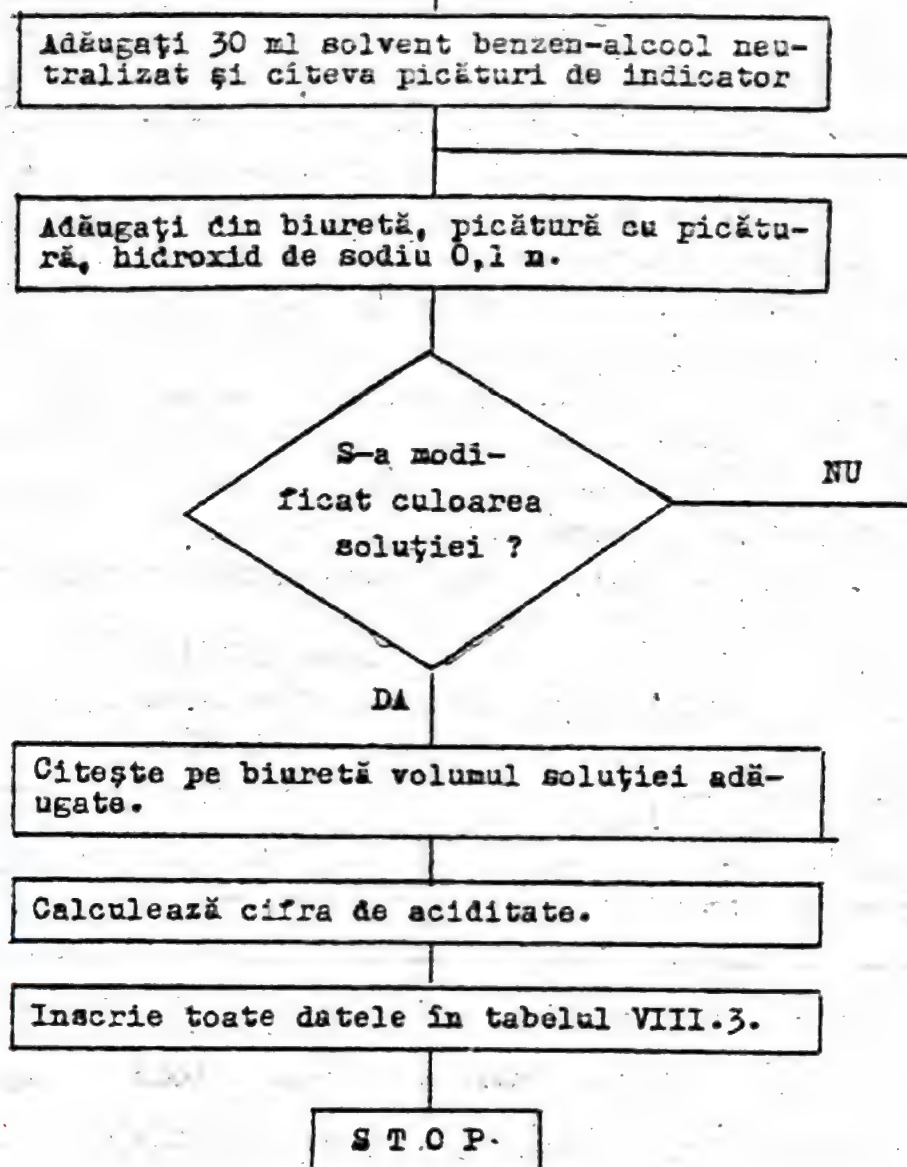
a - masa probei de ulei, în g.

În rezumat, determinarea se va executa conform schemei VIII.4

Schema VIII.4. Determinarea cifrei de aciditate a uleiurilor lubrifiante.

START

Cântărește 3-5 g ulei de cercetat într-un flacon conic de 250 ml.



Lucrarea VIII.4.

DETERMINAREA PUNCTULUI DE PICURARE A UNSORILOR LUBRIFIANTE

Scopul lucrării. Însușirea tehnicii de determinare a punctului de picurare folosind aparatul Ubbelohde. Corelarea datelor obținute cu compoziția unsorilor cercetate.

Definiție și aspecte teoretice. Unsurile lubrifiante sînt substanțe complexe semisolide - sisteme coloidale - alcătuite dintr-o fază lichidă (mediu de dispersie constînd din ulei mineral sau sintetic) și o fază solidă dispersă (săpunuri, hidrocarburi

solide și aditivi) cunoscute sub denumirea de unsori consistente. Faza de dispersie reprezintă cam 75 - 90% din greutatea unsorii și este formată din uleiuri minerale ușoare sau mijlocii bine rafinate și, în cazuri speciale, din uleiuri sintetice. Uleiul imprimă unsorii consistente proprietăți lubrifiante, iar faza dispersă formează carcasa structurală, conferindu-i însușiri specifice. Drept fază dispersă se folosesc săpunuri alcaline, alcalino-pămîntoase sau săpunuri ale metalelor ușoare și grele și hidrocarburi solide (parafine, cerezine etc.). Uneori se folosesc componente solizi anorganici sau organici (grafit coloidal, negru de fum, silicagel, graf de aluminiu sau de zinc, sulfură de molibden, bentonită etc.).

Stabilizarea dispersiei, mărirea rezistenței la oxidare, mărirea aderenței și mărirea rezistenței la coroziune se face cu ajutorul unor aditivi.

După domeniul de folosire, deosebim: unsori consistente de uz general, ~~angrenaje cu roți dințate etc.~~; unsori consistente de protecție împotriva coroziunii (vaseline); unsori consistente de etanșare etc.

Principalele caracteristici fizico-chimice și de exploatare ale unsorilor consistente sînt: omogenitatea, limita de rezistență, punctul de picurare, penetrația, viscozitatea, stabilitatea coloidală, stabilitatea chimică, conținutul de impurități mecanice și conținutul de apă.

În prezenta lucrare se descrie aparatura și modul de lucru pentru determinarea punctului de picurare a unsorilor consistente.

Punctul de picurare este temperatura la care din masa unsorii consistente se desprinde prima picătură, în condițiile metodei de analiză STAS 37-67, utilizînd aparatul Ubbelohde.

Această caracteristică este foarte importantă pentru exploatare întrucît permite să se aprecieze temperatura maximă de utilizare a unsorii în exploatare. Se consideră că, pentru a asigura o ungere bună, punctul de picurare al unsorii trebuie să fie cu 15-20°C mai mare decît temperatura maximă de regim din locurile unse.

Aparatura

- Aparat Ubbelohde original sau modificat ca cel din figura VIII.5;

- pahar Berzelius de 500 cm³;
- eprubetă largă;
- dop perforat;
- stativ;
- cleme;

- sită de azbest;
- bec de gaz;
- rondela de hirtie albă.

Reactivi

- probe de unsoare consistentă;
- glicerină;
- spatulă;
- capsulă de porțelan.

Descrierea aparatului Ubbelohde

Aparatul Ubbelohde pentru determinarea punctului de picurare a unsoarelor lubrifiante este prezentat în fig. VIII.5.

Acesta constă dintr-un termometru special 1, prevăzut la partea inferioară în direcția bulbului cu mercur, cu un inel metalic 2, fixat rigid pe termometru, de care se fixează prin intermediul tubului metalic 3, niplul metalic sau de sticlă 4, având la partea inferioară un orificiu de scurgere cu diametrul de circa 3 mm.

Modul de lucru. În afară de aparatul Ubbelohde, pentru efectuarea determinării punctului de picurare, este necesar și un sistem de încălzire, așa cum se prezintă în fig. VIII.6.

După cum se vede din fig. VIII.6, aparatul se încălzește indirect. Pentru aceasta, aparatul 1 este montat prin intermediul dopului perforat 3 în eprubeta de sticlă 2. Eprubeta are diametrul de circa 40 mm și lungimea de 180-200 mm. Aparatul astfel montat se introduce în baia de încălzire 4, cu apă sau cu ulei, așezată pe sita de azbest 5 de pe trepiedul 6. Sub această sită se găsește becul de gaz 7. Pentru măsurarea temperaturii băii de încălzire, aceasta este prevăzută cu termometrul 9, fixat de stativul 8 prin intermediul clemei 10.

Pe fundul eprubetei 2, la fiecare determinare se așează o hirtie albă, la o distanță de circa 25 mm de marginea inferioară a niplului aparatului.

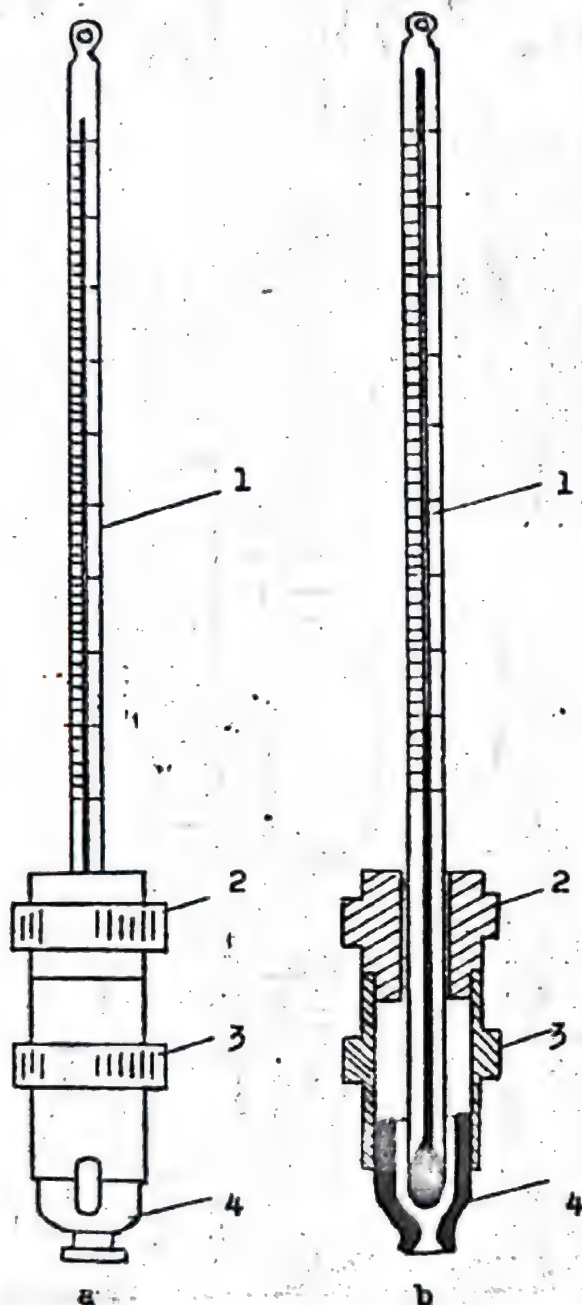
Cu ajutorul unei spatule metalice se iau trei porțiuni egale de probă, din lecuri diferite a masei de unsoare prezentată spre analiză și se amestecă într-o capsulă de porțelan. Din proba astfel pregătită, se umple niplul 4, având grijă să nu se formeze incluziuni de aer, după care acesta se montează în tubul metalic 3, prevăzut cu filet sau cu două știfturi de fixare.

Se montează aparatul în eprubeta 2, având grijă să se introducă și hirtia 11, după care se introduce în paharul 4 și se fixează

de stativul 8, cu clema 10. Se începe încălzirea, și când se ajunge

Fig.VIII.5. Aparatul
Ubbelohde

a- vedere exterioră;
b- secțiune longitudinală.
1- termometru; 2-inel
metalic; 3- tub metalic;
4-nipla.



la o temperatură cu 20°C mai mică decât punctul de picurare presupus, se reglează încălzirea în așa fel, încît temperatura să crească cu o viteză de circa $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. În tot timpul determinării, lichidul din baie de încălzire se va agita cu o baghetă.

Punctul de picurare a produsului respectiv se consideră temperatura la care se desprinde prima picătură de niplă, iar în cazul produselor care nu formează picături ci se întind, temperatura în momentul în care celoaștea de produs a atins hîrtia de pe fundul eprubetei.

Rezultatul se exprimă ca media a două determinări paralele care nu trebuie să difere cu mai mult de 1°C .

Se va determina punctul de picurare a unei unsori consistente de uz general (U 15 Ca 2 sau U 80 Ca 0) și a unei unsori lubrifiante pe bază de săpunuri de Na-Ca pentru rulmenți (Rul 100 Ca 3 sau Rul 145 Na 3).

Rezultatele se vor prezenta în tabelul VIII.4.

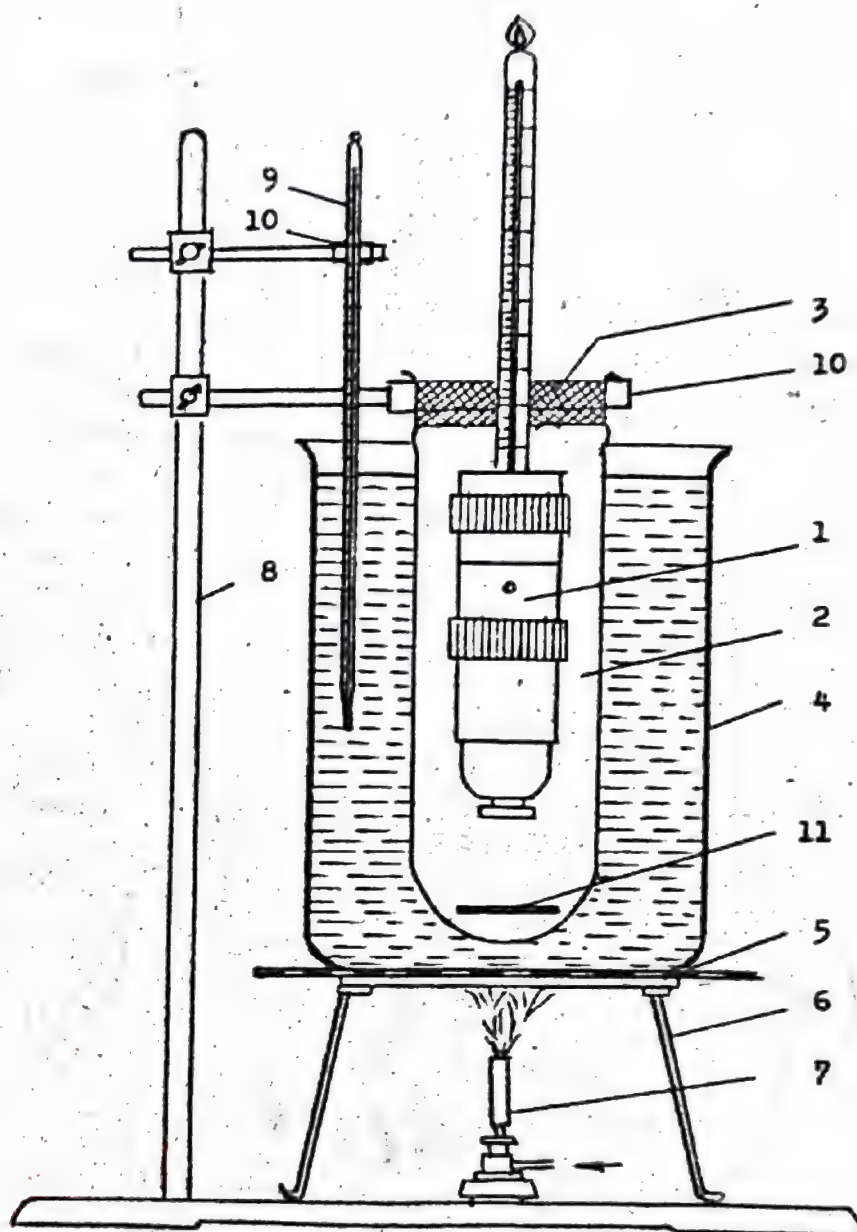


Fig. VIII.6. Aparat Ubbelohde montat în
baină de încălzire.

1-aparat Ubbelohde; 2-eprobetă de sticlă; 3-dop perforat; 4-pahar;
5- sită de azbest; 6-trepied; 7-buc de gaz; 8-stativ; 9-termometru;
10 -elane; 11-hîrtie albă.

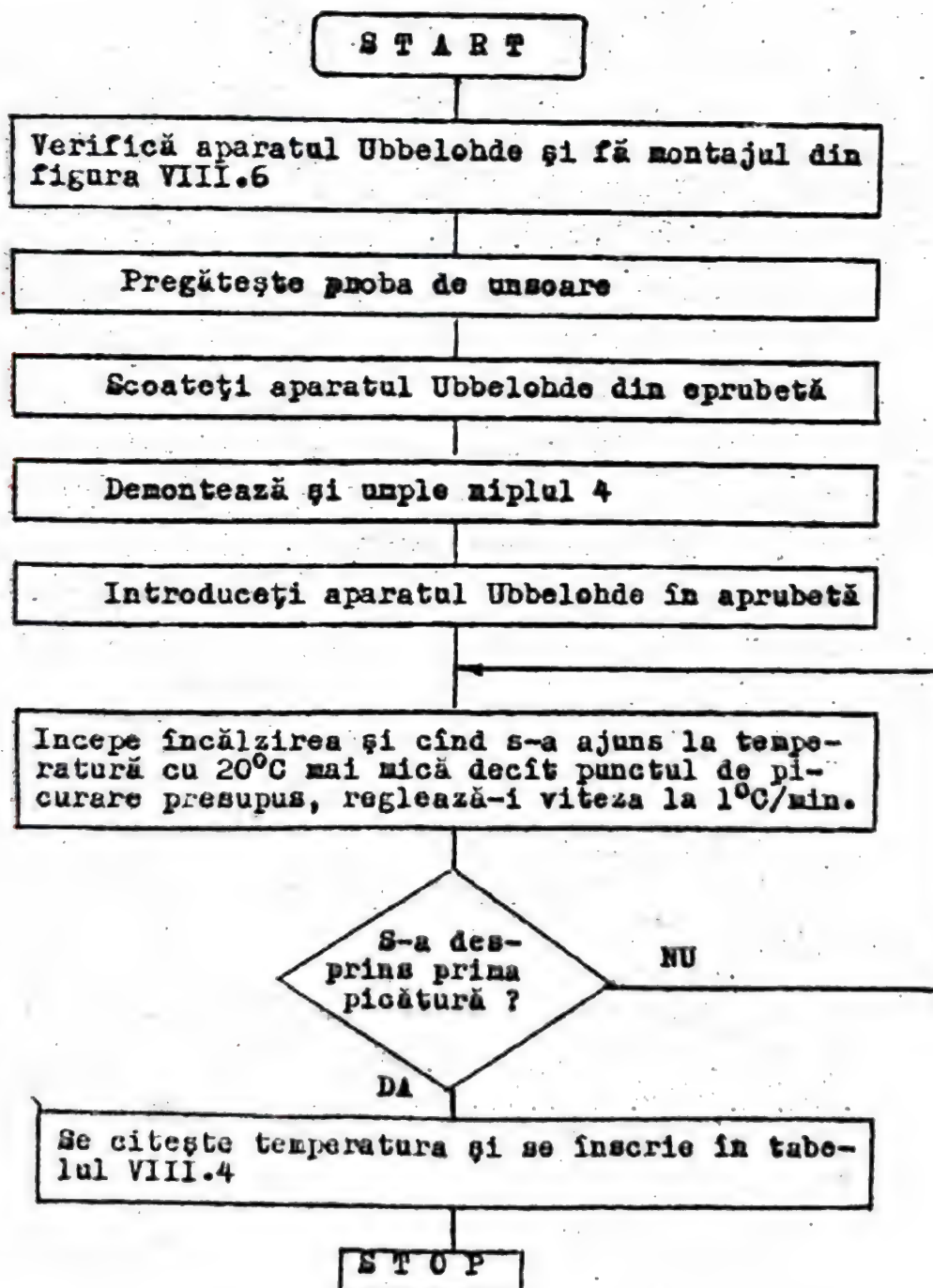
Tabelul VIII.4.

Punctul de picurare a unsorilor lubrifiante cercetate

Nr. crt.	Felul unsoarii	Punctul de picurare, °C	Observații

Modul de lucru poate fi rezumat prin operațiile prezentate în schema VIII.5.

Schema VIII.5. Determinarea punctului de picurare a unsorilor lubrifiante.



Probleme rezolvate

1. La determinarea viscozității Engler a unui ulei de cerceat, 200 ml probă s-au scurs într-un timp de 1 minut și 20 secunde la temperatura de 25°C. Să se calculeze viscozitatea Engler și viscozitatea cinematică, știind că constanta aparatului a fost de 51 secunde.

Rezolvare

$$\mu^{\circ}E = \tau_6 / \tau_{20} = 80/51 = 1,57$$

Intrucât $\mu^{\circ}E < 10$, viscozitatea cinematică se determină cu relația :

$$\begin{aligned} \nu &= 7,32 \cdot \mu^{\circ}E - \frac{6,31}{\mu^{\circ}E} = 7,32 \cdot 1,57 - \frac{6,31}{1,57} = \\ &= 11,49 - 4,02 = 7,47 \text{ cSt} \end{aligned}$$

2. Se compară două uleiuri lubrifiante. În primul caz, o probă de 200 ml ulei curge prin viscosimetrul Engler în 3 minute și 22 secunde la 23°C. În cel de-al doilea caz, proba de 200 ml ulei curge prin viscosimetrul în 250 secunde la aceeași temperatură. Care din cele două uleiuri are viscozitatea mai mare la temperatura dată ? ($c = 51 \text{ s}$).

Rezolvare

$$\mu^{\circ}E_I = \frac{202}{51} = 3,96$$

$$\mu^{\circ}E_{II} = \frac{250}{51} = 4,90$$

Comparând rezultatele obținute, se observă că uleiul al doilea este mai viscos.

3. Pentru neutralizarea a 2,4 g ulei lubrifiant dizolvat în benzen și alcool (2:1) s-au consumat 1,2 ml soluție KOH 0,1n. Să se calculeze cifra de aciditate totală a uleiului. ($E_{KOH} = 56$).

Rezolvare

Pentru a putea aplica relația (12) aflăm mai întâi titrul soluției de KOH.

$$T_{KOH} = \frac{n \cdot E_{KOH}}{1000} = \frac{0,1 \cdot 56}{1000} = \frac{0,1 \cdot 56}{1000} = 0,0056 \text{ g/ml}$$

$$C.A.T = \frac{n \cdot N \cdot T}{a} \cdot 1000 = \frac{1,2 \cdot 0,0056}{2,4} \cdot 1000 = 2,8 \text{ mg KOH/g}$$

4. Pentru determinarea acidității organice a unui ulei lubrifiant se extrag acizii din 20 ml produs ($\rho = 0,9 \text{ g/cm}^3$) cu 50 ml alcool etilic neutru. Se titrează jumătate din extractul alcoolic cu 1,5 ml sol. KOH 0,05 n. Se calculează cifra de aciditate organică a uleiului.

Rezolvare

$$T_{\text{KOH}} = \frac{n \cdot E_{\text{KOH}}}{1000} = \frac{0,05 \cdot 56}{1000} = 0,0028 \text{ g/ml}$$

$$\begin{aligned} \text{C.A.O} &= 2 \cdot \frac{N \cdot T_{\text{KOH}}}{V_{\text{ulei}}} \cdot 2 = 2 \cdot \frac{1,2 \cdot 0,0028}{20 \cdot 0,9} \cdot 1000 = \\ &= 0,37 \text{ mg KOH/g} \end{aligned}$$

Probleme propuse

1. Se determină variația viscozității Engler cu temperatura la două uleiuri lubrifiante folosind un viscozimetru a cărei constantă este 50 s. La primul ulei, proba de 200 ml curge prin viscozimetru în 3 minute 30 secunde la 20°C , 2 minute 30 secunde la 40°C și 1 minut 20 secunde la 60°C . La cea de-al doilea ulei, proba de 200 ml curge în 200, 100 și 50 secunde la 25, 50 și respectiv 70°C . Să se arate grafic care din cele două uleiuri are o variație mai mică a viscozității cu temperatura și la ce temperatură au aceeași viscozitate.

Răspuns: primul ulei; $\approx 28^\circ\text{C}$.

2. La determinarea viscozității Engler a unui ulei uzat, 200 ml probă s-au scurs în 10 minute și 20 secunde la temperatura de 30°C printr-un aparat cu constanta de 50 s. Să se calculeze viscozitatea Engler și viscozitatea cinematică.

Răspuns: $\mu = 12,4^\circ\text{E}$, $\nu = 91,76 \text{ cSt}$.

3. Extractul alcoolic al unei probe de 10 ml ulei lubrifiant ($\rho = 0,89 \text{ g/cm}^3$) este neutralizat cu 0,4 ml soluție KOH 0,1 n. Să se calculeze cifra de aciditate organică a uleiului.

Răspuns: C.A.O. = 0,250 mg KOH/g.

4. Două uleiuri lubrifiante A și B se supun analizei, după aceeași perioadă de utilizare în condiții diferite, prin intermediul cifrei de aciditate organice. În cazul A, extractul alcoolic al unei probe de 15 ml ulei ($\rho = 0,9 \text{ g/cm}^3$) se neutralizează cu 2 ml KOH 0,05 n, iar în cazul B, extractul alcoolic al unei probe de 20 ml ulei ($\rho = 0,87 \text{ g/cm}^3$) se neutralizează cu 5 ml KOH 0,02 n

Care din cele două uleiuri lubrifiante prezintă un grad de uzură mai ridicat ?

Răspuns : uleiul A.

5. Pentru determinarea acidității totale a unui ulei lubrifiant, soluția în care s-au dizolvat acizii conținuți în 5 g ulei a fost neutralizată cu 1,9 ml soluție KOH 0,1 n. Extractul alcoolic al unei probe de 20 ml din același ulei ($\rho = 0,9 \text{ g/cm}^3$) a fost neutralizat cu 2,5 ml soluție KOH tot 0,1 n, pentru determinarea acidității organice. Să se calculeze cifra de aciditate minerală a uleiului.

Răspuns: C.A.M = 1,56 mg KOH/g.

Capitolul IX

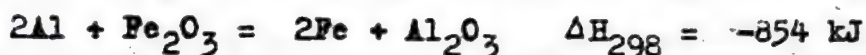
LUCRARI DEMONSTRATIVE PENTRU CURSUL DE CHIMIE

Lucrarea IX.1

REACTIA ALUMINOTERMICA

1. Principiul și scopul demonstrației

Aluminiul reacționează cu majoritatea oxizilor metalici, punând în libertate metalul și rezultând oxid de aluminiu. Această reacție se folosește pentru obținerea unor metale în anumite scopuri. Reacțiile de acest tip se numesc reacții aluminotermice iar metalurgia bazată pe ele se numește aluminotermie. Întrucât aluminiul este un metal scump (energofag), tehnologiile aluminotermice se aplică numai în cazuri speciale. Astfel, de exemplu, sudarea șinelor de cale ferată se realizează cu un amestec de oxizi de fier și aluminiu metallic (sub formă de pulbere), amestec numit termit :



Căldura degajată topește fierul obținut, care curgând între capetele șinelor, le îmbină (le sudează).

Reacția se poate amorsa cu ajutorul unei benzi de Mg aprinse sau cu amestecul de permanganat de potasiu și glicerină.

2. Materiale și substanțe necesare

- creuzet de porțelan cu fundul găurit (sau un mic ghiveci de flori);
- cutie de conserve goală (sau o mică formă de turnare);
- tavă metalică;
- o cărămidă sau placă de sticlă;
- trepied și triunghi pentru creuzete;
- oxid de fier uscat 50 g;
- pulbere de Al 15 g;
- apă colorată 1 litru;
- nisip 1,5 kg;
- permanganat de potasiu 10 g;
- glicerină anhidră 5 ml;
- borcan de 500 ml;
- pahar de 1-1,5 l ;
- stingător de incendii .

3. Mod de lucru

Orificiul din fundul creuzetului (ghiveciului) se acoperă cu hirtie. În borcan se amestecă bine oxidul de fier cu pulberea de

aluminiu și se toarnă în creuzet (ghiveci) în strat uniform. În mijlocul amestecului se pune (într-o adâncitură) permanganatul de potasiu.

Creuzetul se pune pe stativ cu ajutorul triunghiului. Exact sub orificiul creuzetului se plasează a) forma de turnare implantată în grămăjoara de nisip aflată pe tavă. În varianta b) în loc de tava cu nisip se poate pune un pahar cu apă, pe fundul căruia se află un strat de nisip de 5 cm grosime. Între creuzet și pahar se pune atunci cutia de conserve, conținând apa colorată (se sprijină pe un alt triunghi plasat pe gura paharului). La rîndul său paharul trebuie să se afle pe o tavă de metal cu nisip, volumul tăvii fiind suficient, pentru a cuprinde apa din cele două vase, în cazul în care s-ar sparge paharul. Tava se pune pe o placă de azbest sau o cărămidă.

Cînd totul este pregătit, se pune glicerina (cu o pipetă sau seringă) peste permanganatul de potasiu. După un interval de 20-60 secunde are loc aprinderea glicerinei, iar apoi a termitului. În urma reacției fierul rezultat se topește și curge prin orificiul din fundul creuzetului. În varianta a) el curge în forma de turnare, unde este lăsat să se răcească. În varianta b) topitura trece prin apa colorată, topește fundul cutiei de conservare și cade în pahar. În același timp apa colorată se scurge și ea din cutia de conserve în pahar, colorînd conținutul acestuia. Fenomenul este însoțit de degajare de fum și abur.

Observații. Oxidul de fier și aluminul trebuie să fie bine uscate, la fel și creuzetul, altminteri degajarea bruscă de vapori poate azvîrli amestecul fierbinte în jur. Experimentul să nu fie executat prea aproape de studenți. Datorită degajării de fum și aburi este preferabil ca experimentul să se execute în aer liber.

Dacă nu are loc aprinderea la prima încercare, după cîteva minute se poate adăuga din nou KMnO_4 și glicerina.

Lucrarea IX.2.

CĂLDURA LATENTĂ DE TOPIRE.

TOPITURA SUPRARĂCITA - PROVOCAREA CRISTALIZĂRII PRIN ÎNSĂMÎNTARE.

1. Principiul și scopul demonstrației

Topirea se produce la temperatură constantă (la $p = \text{const.}$), cu înmagazinarea căldurii latente de topire, care contribuie la creșterea entalpiei sistemului. Invers, solidificarea are loc cu degajarea acestei călduri latente. Căldura latentă de solidificare este egală și de semn contrar cu căldura latentă de topire, conform legii lui Lavoisier (caz particular al principiului I). În această lucrare se pune în evidență căldura latentă de solidificare prin creșterea temperaturii unei topituri suprarăcite, în care s-a declanșat cristalizarea prin însămîntare.

Un sistem convenabil este tiosulfatul de sodiu pentahidrat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), care are o pronunțată tendință de a da topituri suprarăcite și o temperatură de topire de 48,6 grade, suficientă pentru a pune în evidență încălzirea la solidificarea topiturii suprarăcite, fără a fi periculos de ridicată. Demonstrația poate fi repetată la capitolul de cinetica cristalizării.

2. Materiale și substanțe necesare

- flacon transparent de plastic de 0,2-0,5 l, cu dop stans;
- baie de apă cu sursă de căldură;
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de puritate fotografică, 0,5-1 kg.

3. Mod de lucru

3.1. Operații pregătitoare

Se umple flaconul cu cristale și se încălzește pe baia de apă pînă la topire. Se completează cu cristale și se repetă operația, pînă la umplerea flaconului cca 90%. Se astupă flaconul etanș și se răcește la robinet. Dacă în acest timp are loc cristalizarea, după solidificare completă se repetă topirea și răcirea, pînă se obține o topitură suprarăcită la temperatura camerei.

3.2. Demonstrația

Flaconul rece, conținînd topitura suprarăcită, se trece din mînă în mînă, pentru ca studenții să se convingă că este rece și lichidă. Se desface acum dopul și se introduce un mic cristal din aceeași sare, astupîndu-se din nou flaconul. Ținînd flaconul spre

lumină, sala poate urmări creșterea cristalelor, care se formează cu o viteză ușor sesizabilă.

Se trece apoi flaconul, care s-a încălzit, din mână în mână pentru a putea să simtă fiecare că flaconul este cald.

Comentariile vizează mai multe aspecte :

- a) căldura latentă de topire și legea lui Lavoisier;
- b) stocarea căldurii sub formă de căldură latentă de topire;
- c) cinetica de nucleație;
- d) cinetica creșterii cristalelor.

Observație. Este de preferat un flacon de plastic nuia de sticlă, deoarece este incasabil. O sticlă goală de șampon este foarte potrivită în acest scop. Folosind un dop de cauciuc perforat, se poate atășa și un termometru, permițând determinarea temperaturii de topire/solidificare, deoarece flaconul se încălzește pînă la temperatura de echilibru lichid/solid.

Lucrarea IX.3

EXPLOZIA TERMICA

1. Principiul și scopul demonstrației

Reacțiile exoterme, chiar dacă au viteză mică la început - la temperatura obișnuită -, din cauza unei energii mari de activare, E, pot duce la explozii violente, după un anumit interval de timp - numit perioadă de inducție - din cauza creșterii temperaturii (urmasa degajării de căldură în condiții în care pierderea de căldură spre mediu este mai mică decît cea produsă de reacție). Creșterea temperaturii cauzează creșterea vitezei de reacție prin creșterea constantei de viteză după legea lui Arrhenius :

$$k = A \cdot e^{-E/(RT)}$$

unde A este factorul exponențial.

Acastă accelerare a reacției are caracterul unei avalanșe, deoarece creșterea vitezei de reacție are ca urmare creșterea și mai pronunțată a cantității de căldură degajată în unitatea de timp, și deci a temperaturii, după legea calorimetrică :

$$dT = dQ/C$$

Q fiind căldura degajată prin reacție, iar C capacitatea calorică a sistemului. Efectul poate fi încă amplificat dacă reacția este

autocatalitică, adică este catalizată prin produși de reacție .

Se poate ilustra desfășurarea dramatică a unui astfel de proces autoaccelerator, cu reacția dintre permanganatul de potasiu și glicerina anhidră.

2. Materiale și substanțe necesare

- cărămidă (refractară);
- pipetă (poate fi oftalmologică);
- KMnO_4 , cristale;
- glicerina anhidră.

3. Mod de lucru

Pe cărămida refractară se pun 2-3 g de KMnO_4 , peste el se picură 4-5 picături de glicerina. După circa 30 de secunde începe să iasă fum, iar după alte câteva secunde amestecul se aprinde exploziv.

Lucrarea IX.4.

VITEZA DE PROPAGARE A FLACĂRII

1. Principiul și scopul lucrării

Arderea unui amestec de combustibil gazos și aer este o reacție înălțuită, care se propagă în spațiu cu o anumită viteză, sub forma unui front de reacție (undă de reacție). În anumite condiții, de exemplu în spații deschise, zona de reacție cunoscută sub numele de flacără se propagă cu viteze mici, de ordinul metrilor pe secundă, procesul purtând numele de deflagrație. Un exemplu tipic pentru o astfel de comportare îl oferă flacăra becului de gaz, în care arde amestecul de metan și aer, realizat în partea inferioară a becului, după ce străbate tubul acestuia.

Dacă se reduce debitul de gaz (și implicit de amestec), flacăra fuge în interiorul becului, gazul arzând la orificiul duzei cu o flacără zisă de difuzie. La un debit prea mare, flacăra se rupe de gura becului și se stinge. La debite moderate, conul întunecat - în care nu are loc reacția de ardere - poate servi la calcul vitezei de deplasare a frontului de ardere. Pentru demonstrarea vitezei de ardere într-o sală de curs este mai spectaculos să se aprindă amestecul la capătul unui tub de sticlă situat în prelungirea becului. Dacă se închide gazul se poate vedea flacăra deplasându-se de-a lungul tubului.

2. Materiale necesare

- bec Teclu și sursă de gaz;
- tub de sticlă de oca 1 m lungime și cu diametrul ceva mai mare decât diametrul becului Teclu;
- chibrituri sau brichetă.

3. Mod de lucru

Se introduce tubul de sticlă peste becul de gaz, prelungind astfel becul.

Se deschide robinetul de gaz și se aprinde amestecul de gaz și aer la capătul de sus al tubului de sticlă. Se reglează flacăra la dimensiuni obișnuite, cât mai repede posibil, pentru a nu se încălzi tubul de sticlă.

Se închide brusc robinetul de gaz. Se observă cum flacăra parcurge tubul în jos într-un timp de circa 0,5 secunde.

Un fond negru (table) și o lumină redusă favorizează observarea. Viteza poate fi evaluată la câțiva metri pe secundă.

Lucrarea IX.5.

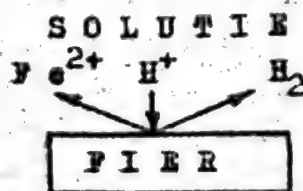
ROLUL PILELOR LOCALE IN COROZIUNE + PASIVAREA

1. Principiul și scopul demonstrației

Coroziunea în mediu acid se poate demonstra atât pe suprafețe omogene, cât și pe suprafețe eterogene, pe care se pot forma pile locale. Suprafața omogenă poate fi reprezentată de o sîrmă de fier, iar cea eterogenă de o sîrmă de fier și de una de cupru aflate în contact. Fierul trece în soluție în mediu acid cu degajare de hidrogen, conform ecuației :

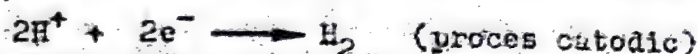
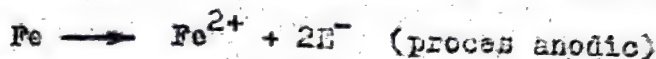


Hidrogenul se va degaja în același loc în care fierul trece în soluție sub formă de ioni, adică pe toată suprafața metalului :



Punînd în contact fierul cu o sîrmă de cupru - imersată și ea în soluție - va avea loc o separare în spațiu a celor două pro-

cese - de oxidare și de reducere a hidrogenului - hidrogenul degajându-se pe sîrma de cupru :



Anumite substanțe ajută la formarea unui strat compact de oxid de fier - strat de pasivare - care împiedică sau reduce viteza de coroziune.

Astfel de agenți sînt $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ și $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$.

Experiența ajută la înțelegerea coroziunii și pasivării.

2. Materiale și substanțe necesare

- sîrmă de fier;
- sîrmă de cupru;
- cutie de polistiren (de medicamente, cu cca 10 cm diametru);
- pipetă sau seringă de 1 ml;
- retroproiector;
- crocodili ;
- HCl 10% cca. 100 ml;
- dicromat de potasiu soluție saturată, 1 ml;
- fericianură de potasiu, soluție concentrată;
- folie de polietenă.

3. Mod de lucru

Pentru protejarea retroproiectorului placa acestuia se acoperă cu o foaie de polietenă, care depășește cu ceva marginile aparatului.

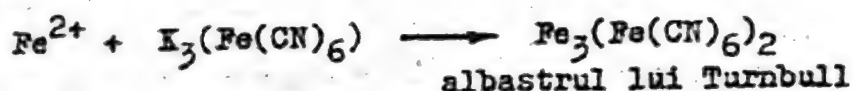
Pe foaie se pune cutia de polistiren (fără capac), conținînd un strat de 1 cm soluție de acid clorhidric. Se aprinde retroproiectorul și se introduce un capăt (de cîțiva cm) al sîrmei de fier, indoită astfel, încît să se așeze pe fundul cutiei. Se observă degajarea bulelor de gaz (hidrogen) pe suprafața sîrmei. Are loc coroziunea pe suprafața omogenă.

Se introduce apoi sîrma de cupru, fără să se atingă de cea de fier. Nu se observă nimic: cuprul nu este atacat de HCl . Se pun în contact cele două sîrme (de Fe și Cu), observîndu-se de această dată degajare de hidrogen pe sîrma de cupru (pe sîrma de fier degajarea

de gaz se reduce sau încetează). S-a format o pilă locală, pe sîrma de fier avînd loc procesul anodic de dizolvare a fierului sub formă de ioni feroși, iar pe cea de cupru, procesul catodic de reducere a ionilor de hidrogen și degajarea hidrogenului gazos. Are loc corozîunea pe suprafața eterogenă.

Se scoate acum sîrma de cupru, lăsînd-o pe cea de fier. Punînd o picătură din soluție de $K_3(Fe(CN)_6)$ deasupra capătului sîrmei de fier, se observă :

- colorarea soluției în albastru, semn că fierul a trecut în soluție :



- degajarea de gaz se încetinește, pe măsură ce trece timpul, datorită pasivării.

Deasupra celuilalt capăt al sîrmei se pune o picătură din soluția de dicromat de potasiu, observîndu-se de asemenea o încetinire a degajării hidrogenului. Si dicromatul de potasiu provoacă pasivarea .

Observații. Pentru demonstrarea corozîunii se poate folosi și o sîrmă de zinc, dar aceasta nu dă reacții de culoare și nu se pasivează. Se poate vedea bine formarea pilei locale.

Lucrarea IX.6.

COROZIUNEA PRIN PILE LOCALE CAUZATE DE TENSIUNI MECANICE

1. Principiul și scopul demonstrației

Coroziunea electrochimică este cel mai adesea rezultatul formării unor pile locale, ca urmare a unor proprietăți diferite ale unor zone vecine (sau mai îndepărtate) ale suprafeței metalice sau a mediului cu care aceasta este în contact. În acest fel în unele zone metalul va avea tendința mai mare de a trece în soluție (sub formă de ioni) decît în altele. Primele vor funcționa ca zone anodice, suferind corozîune, ultimile, ca zone catodice, pe suprafața lor avînd loc procesul de ionizare a oxigenului (mai rar de degajare a hidrogenului). Diferența de proprietăți ale diferitelor zone poate fi de natură chimică - metale diferite în contact sau concentrații diferite ale aliajului sau ale agenților chimici din mediul coroziv - dar și de natură mecanică - tensiuni mecanice datorate unor deformări plastice.

Demonstrația de față are scopul de a pune în evidență formarea unor zone anodice de coroziune în locul în care metalul a suferit o deformare plastică (prin ciocănire), precum și dispariția acestor zone după un tratament de revenire, care înlătură tensiunile.

2. Materiale și substanțe necesare

- + Retroproiector;
- capsulă Petri sau cutie de polistiren;
- cuie de fier 3 bucăți;
- folie de plastic;
- ciocan și nicovală;
- bec de gaz sau lampă de spirit;
- pahar Berzelius de 100 ml;
- baghetă;
- agar-agar 1 g;
- sol. 1% fenolftaleină 0,2 ml;
- fericianură de potasiu 5% 1 ml;
- clorură de sodiu 1,5 g;
- apă distilată 50 ml.

3. Mod de lucru

3.1. Operații pregătitoare

Se dizolvă agar-agarul și clorura de sodiu în apă la cald și se adaugă apoi, după ce s-a mai răcit puțin, soluție de fericianură și cea de fenolftaleină. Din acest amestec se toarnă un strat subțire pe fundul cutiei de polistiren lăsându-se să se închege.

3.2. Executarea demonstrației

Se pune folia peste placa retroproiectorului (pentru a-l proteja și pentru a putea face însemnări) și peste folie se pune cutia pregătită anterior.

Se deformează două cuie la mijloc prin ciocănire. Unul dintre ele se încălzește și se răcește încet, pentru eliminarea tensiunilor. Toate trei cuiele se pun pe stratul de agar-agar din cutie, distanțate între ele, apoi se topește restul de amestec din paharul Berzelius și se toarnă (cât mai rece posibil) peste cuie, formând un strat uniform.

După 5 - 10 minute apare culoarea albastră (albastrul de Turnbull) în zonele corodate și culoarea roșie a fenolftaleinei, indicând alcalinizarea mediului, ca urmare a formării ionilor hidroxil prin ionizarea oxigenului, în zonele catodice.

La cuiul nemodificat prin ciocănire se observă zone albastre la vîrf și la cap, adică acolo unde a fost deformat plastic în procesul de fabricație. La cuiul deformat de noi prin ciocănire, zona





albastră se va situa la mijloc, corespunzător locului care a suferit ecruizarea ecum, iar la cuiul detensionat va apărea culoarea albastră pe toată suprafața, având loc o coroziune uniformă pe o suprafață practic omogenă.

Observații. Rolul agar - agarului este de a evita curentii de convecție, care ar îngreuna observarea. Pe folie se pot scrie observații pentru indicarea zonelor catodice și anodice. Pentru a pierde mai puțin timp la curs, se poate pregăti cutia cu cuiule complet înainte de curs, cu explicațiile de pe folie cu tot, la curs proiectându-se zonele colorate gata formate. Pe folie se pot scrie și reacțiile care au loc.

Lucrarea IX.7.

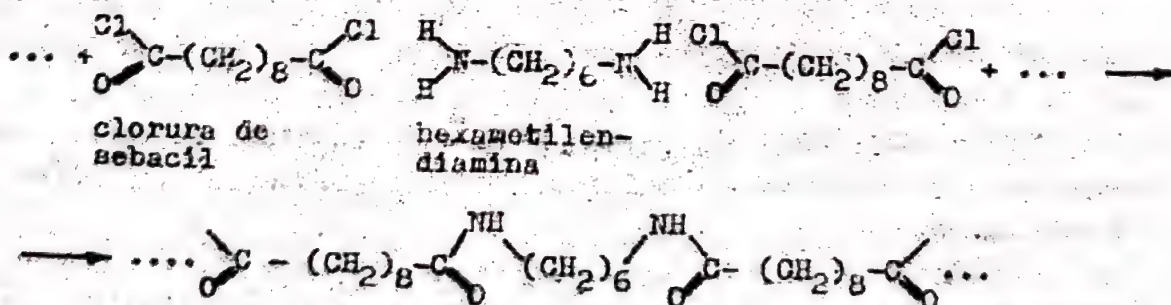
POLICONDENSAREA LINIARA .

OBTINEREA UNEI SFOI DE POLIAMIDA (NYLON)

1. Principiul și scopul demonstrației

Obținerea nylonului se realizează prin policondensarea hexametilendiaminei cu un diacid alifatic cu 6, cu 8 sau cu 10 atomi de carbon (Nylon 66, 68 sau 610).

Se poate obține un film de polimer la interfața de separație dintre o soluție de clorură de acil în tetraclorură de carbon și una apoasă de hexametilendiamină, alcalinizată pentru a neutraliza HCl care se formează. Dacă filmul este extras, el se reformează cu o viteză suficient de mare pentru a forma o sfoară continuă prin pliere și răsucire.



Industrial nylonul se obține prin policondensare în masă.

2. Materiale și substanțe necesare

- pahar Berzelius scund de 250 ml;
- pensetă sat clește;
- baie de apă;

- baghetă de sticlă;
- eprubetă cu dop de cauciuc și tub CaCl_2 ;
- sticle de reactivi;
- NaOH 0,75 g;
- hexametilendiamină 1,1 g;
- acid adipic, suberic sau sebacic 1 g;
- clorură de tionil 1 ml;
- dimetilformamidă;
- tetraclorură de carbon 50 ml;
- apă distilată.

3. Mod de lucru

Înainte de executarea experienței se pregătesc soluțiile :

- A. Pentru stratul apos se dizolvă 1,1 g hexametilendiamină și 0,75 g NaOH în 15 ml apă distilată și se pune într-o sticlă de reactivi.
- B. Într-o eprubetă se pun 1 g diacid (cu 6, 8 sau 10 atomi de C), 1 ml clorură de tionil și 5 picături de DMF. Se pune dopul prevăzut cu tubul uscător și se încălzește cu grijă eprubeta pe baia de apă (poate fi un pahar cu apă) la $50-60^\circ\text{C}$, sub nișă, până când nu se mai degajă gaze și acidul solid a dispărut (10-15 min.). Eprubeta conține acum clorura de acil.

4. Executarea experienței

Conținutul eprubetei se trece în paharul de 250 ml prin spălare cu 50 ml CCl_4 și se amestecă bine. Peste această soluție se toarnă soluția A. La interfață se formează un film de polimer.

Se introduce penseta, se aprinde mijlocul filmului și se trage afară. Pe măsură ce se trage are loc formarea în continuare a filmului, astfel că fișia de poliamidă se poate întinde pe mai mulți metri. După spălarea cu apă, se poate întinde sfoara de polimer în mână pentru a-i cunoaște elasticitatea și rezistența.

Observație. Se poate folosi direct clorura de acil, dar aceasta este nestabilă, hidrolizând ușor de aceea rețeta de mai sus este mai bună. Soluția de hexametilendiamină se păstrează bine, poate fi preparată în cantitate mai mare.

5. Măsuri de protecție

- Este recomandabil să se poarte mănuși pentru a evita contactul cu clorura de acil și amina.
- Se va evita contactul cu pielea și inhalarea tetraclorurii de carbon (este cancerigenă).
- Sfoara de nylon se poate înfășura pe o sticlă învelită în hârtie de filtru, de care aderă, și care usucă sfoara de soluțiile aderente.

Lucrarea IX.8

POLICONDENSAREA RETICULATA. OBTINEREA UNEI RASINI UREOFORMALDEHIDICE.

1. Principiul și scopul demonstrației

Pentru a arăta deosebirea dintre un polimer cu macromolecule liniare și o rășină cu macromolecule reticulate, se poate apela la obținerea unei rășini ureoformaldehidice, care are avantajul că se realizează la temperatura unei băi de apă. Se demonstrează atât obținerea, cât și unele proprietăți mecanice și termice ale rășinii. Prin utilizarea unui detergent și agitare, se poate obține și o rășină poroasă.

2. Materiale și substanțe necesare

- pungi de polietilenă de 15x5 cm, două bucăți;
- baie de apă sau pahar de 0,5 l;
- sticle de reactivi de 100 ml, două bucăți;
- bec de gaz, trepied și sită;
- formol, 50 ml;
- uree, 30 g;
- detergent (Deval) 10 g;
- ciocan de lipit;
- sfoară subțire.

3. Mod de lucru

3.1. Operații pregătitoare.

Din folie de polietilenă se croiesc două pungi de 15x5 cm cu ajutorul unui ciocan de lipit și a unei rigle de lemn.

Se prepară din uree o soluție 50 %.

3.2. Executarea demonstrației

Se amestecă în cele două pungi câte jumătate din cele două soluții, într-una adăugându-se și 1 gram de detergent.

Se leagă cei doi săculeți la gură; cel cu detergent se leagă astfel, încât să cuprindă o cantitate de aer (pentru a putea agita soluția). Acest săculeț se agită bine, până soluția devine spumoasă, apoi se introduce în baia de apă la circa 80°C, până ce conținutul se solidifică (se termină policondensarea). Se pune de-o parte acest săculeț și se încălzește celălalt, fără agitare, de asemenea până la solidificare. După solidificare și răcire se taie pungile

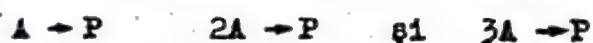
și se usucă suprafața rășinii cu hîrtie absorbantă, apoi se trece cîte o mostră prin sală, pentru a le cunoaște aspectul și proprietățile mecanice. Se poate încălzi deasupra flăcării o bucățică din rășină, pentru a se arăta comportarea ei la încălzire.

Lucrarea IX.9.

MODELAREA LA CALCULATOR : CINETICA UNOR REACTII SIMPLE

1. Principiul și scopul demonstrației

Reacțiile de ordinul 1, 2 și 3, reprezentate schematic :



pot fi modelate chimic prin schimbarea în timp a culorii conținutului unui balon - redat stilizat pe ecran - și în același timp se poate reda evoluția concentrației reactantului și a produsului de reacție în coordonate concentrație - timp. Se face astfel o legătură între concret și abstract.

Programul alăturat conține, după prezentarea menuului, trei subprograme la alegere pentru cele trei ordine de reacție. Concentrațiile inițiale, a s-au luat egale cu unitatea, ca și constantele de viteză, k .

S-au marcat de asemenea 2-3 timpi de înjumătățire succesivi, pentru a arăta că la reacțiile de ordinul 1, timpul de înjumătățire, $t_1/2$, este constant, independent de concentrația de la care se socrutește, la reacțiile de ordinul 2 și 3 el crește cu scăderea concentrației...

Programele sînt scrise în BASIC, corespunzător calculatoarelor HC, TIM S și altele compatibile cu acestea, fără a apela la programe ajutătoare, putînd fi introduse de pe listing prin tastare în memoria calculatorului și apoi salvate pe bandă.

2. Aparatura necesară

- calculator HC sau compatibil, cu monitor (de preferință color);

- casetofon cu casetă.

3. Mod de lucru

3.1. Operații pregătitoare.

Se tastează programul CINETICA și se încarcă pe casetă.

3.2. Executarea demonstrației

Se încarcă programul de pe casetă și se pornește cu comanda RUN și ENTER. Se optează pentru ordinul dorit apăsînd tasta 1, 2

sau 3. Modelarea incepe imediat. Durata este de 2 minute și jumătate pentru o cinetică. Schimbarea culorii sistemului se face după un procedeu aleator. După terminarea unei curbe și explicațiile de rigoare se pot trasa dreptele care indică timpii succesivi de înjumătățire prin comanda CONT și ENTER.

Optarea pentru alt ordin se face revenind cu RUN și ENTER.

Fig. IX. 1-3 ilustrează imaginea ecranului la sfârșitul demonstrației pentru fiecare ordin.

Lucrarea IX.10.

MODELAREA LA CALCULATOR: EXPLOZIA TERMICA

1. Principiul și scopul demonstrației

Explozia termică (vezi lucrarea cu acest titlu) poate fi modelată la calculator prin reprezentarea curbelor pentru concentrație, temperatură și presiune în funcție de timp, paralel cu o modelare simplă a exploziei, în cazul descompunerii unui gaz, cum ar fi azometanul. Se observă o lungă perioadă de inducție, după care reacția se accelerează brusc, temperatura și presiunea crescând veriginos, în timp ce concentrația scade brusc.

2. Aparatura necesară

Ca la modelarea cineticii reacțiilor simple.

3. Mod de lucru

Se tastează programul EXPLOZIA TERMICA și se înregistrează pe casetă. În sală se introduce în memoria calculatorului programul de pe casetă și se pornește cu RUN și ENTER. Se introduc apoi datele cerute, entalpia de reacție (ΔH) și energia de activare (E_a), de preferință valorile propuse prin afișare.

După introducerea datelor (cu ENTER), programul intră în acțiune. Fig. IX.4 arată imaginea ecranului înainte de declanșarea violentă a reacției, iar fig. IX.5, după aceasta.



```

1 REM "Cinetica chimica: la 1
0 este ordinul 1, la 1000 este o
rdinul 2, la 2000 este de ordinu
1 "
2 REM "cu CONT se marcheaza s
i timpul de injumatatire (se afl
a la 400, 1400 si 2400"
3 PRINT AT 15,10:"Care ordin
?"; AT 17,10; FLASH 1;"1, 2"; FLA
SH 0;" sau 1: FLASH 1;"3 ?"; FLA
SH 0
4 LET a$=INKEY$: IF a$="1" TH
EN GO TO 10
5 IF a$="2" THEN GO TO 1000
6 IF a$="3" THEN GO TO 2000
7 GO TO 1
10 CLS : INK 0
11 PRINT AT 1,5;"CINETICA CHIM
ICA"
20 PRINT AT 3,9:"ordinul 1"
30 PLOT 192,125: DRAW 5,-5,-1.
5: DRAW 0,-28: DRAW 18,0,5.8: DR
AW 0,28: DRAW 5,5,-1.5
40 INK 5
50 FOR j=24 TO 27: PRINT AT 18
,j;" ": NEXT j: FOR j=23 TO 28:
PRINT AT 17,j;" ": NEXT j: FOR i
=16 TO 13 STEP -1: FOR j=22 TO 2
9: PRINT AT i,j;" ": NEXT j: NEX
T i
60 INK 0: PRINT AT 6,10;"A ->
P"
70 INK 5: PRINT AT 7,10;" ": 1
NK 1: PRINT AT 7,15;" "
80 PLOT 8,88: DRAW 0,-80: DRAW
160,0
90 PLOT 9,88: PLOT 10,88
100 FOR i=1 TO 5: PLOT 30*i+8,9
: PLOT 30*i+8,10: NEXT i
110 PRINT AT 14,0;"C"
120 PRINT AT 13,0;"A"
130 PRINT AT 21,19:"5": PRINT A
T 21,16;"4": PRINT AT 21,12;"3":
PRINT AT 21,8;"2": PRINT AT 21,
4;"1"
140 PRINT AT 21,21:"timpul"
200 LET k=1: LET co=1
210 FOR t=0 TO 5 STEP .1
220 LET c=co*EXP (-k*t)
225 LET x=1-c: LET m=1
230 INK 0: PLOT t*30+8,c*80+8:
PLOT t*30+8,x*80+8
231 IF m>0 THEN INK 1: LET x=1-
c
232 FOR i=13 TO 16
235 FOR j=22 TO 29
240 IF x>RND THEN PRINT AT i,j;
" "
242 NEXT j
244 NEXT i
246 FOR j=23 TO 28
250 IF x>RND THEN PRINT AT 17,j;
" "
252 NEXT j
254 FOR j=24 TO 27
260 IF x>RND THEN PRINT AT 18,j;
" "
270 NEXT j
280 LET m=-m: IF m<0 THEN INK 5
: LET x=c: GO TO 232
300 NEXT t
310 STOP
400 INK 0: PLOT 8,48: DRAW 30*L
N 2,0: DRAW 0,-40
410 PLOT 30*LN 2+8,28: DRAW 30*
LN 2,0: DRAW 0,-20
420 PLOT 60*LN 2+8,18: DRAW 30*
LN 2,0: DRAW 0,-10
430 STOP
440 CLS
1000 CLS : INK 0
PRINT AT 1,5;"CINETICA CHIM
ICA"
1000 CLS : INK 0
1010 PRINT AT 1,5;"CINETICA CHIM
ICA"
1020 PRINT AT 3,8:"ordinul 1"
1030 PLOT 192,125: DRAW 5,-5,-1.
5: DRAW 0,-28: DRAW 18,0,5.8: DR
AW 0,28: DRAW 5,5,-1.5
1040 INK 5
1050 FOR j=24 TO 27: PRINT AT 18
,j;" ": NEXT j: FOR j=23 TO 28:
PRINT AT 17,j;" ": NEXT j: FOR i
=16 TO 13 STEP -1: FOR j=22 TO 2
9: PRINT AT i,j;" ": NEXT j: NEX
T i
1060 INK 0: PRINT AT 6,10;"A ->
P"
1070 INK 5: PRINT AT 7,10;" ": 1
NK 1: PRINT AT 7,15;" "
1080 PLOT 8,88: DRAW 0,-80: DRAW
160,0
1090 PLOT 9,88: PLOT 10,88
1100 FOR i=1 TO 5: PLOT 30*i+8,9
: PLOT 30*i+8,10: NEXT i
1110 PRINT AT 14,0;"C"
1120 PRINT AT 13,0;"A"
1130 PRINT AT 21,19:"5": PRINT A
T 21,16;"4": PRINT AT 21,12;"3":
PRINT AT 21,8;"2": PRINT AT 21,
4;"1"
1140 PRINT AT 21,21:"timpul"
1200 LET k=1: LET co=1
1210 FOR t=0 TO 5 STEP .1
1220 LET c=co/(1+k*co*t)
1225 LET x=1-c: LET m=1
1230 INK 0: PLOT t*30+8,c*80+8:
PLOT t*30+8,x*80+8
1231 IF m>0 THEN INK 1: LET x=1-
c
1232 FOR i=13 TO 16
1235 FOR j=22 TO 29
1240 IF x>RND THEN PRINT AT i,j;
" "
1242 NEXT j
1244 NEXT i
1246 FOR j=23 TO 28
1250 IF x>RND THEN PRINT AT 17,j;
" "
1252 NEXT j
1254 FOR j=24 TO 27
1260 IF x>RND THEN PRINT AT 18,j;
" "
1270 NEXT j
1280 LET m=-m: IF m<0 THEN INK 5
: LET x=c: GO TO 1232
1300 NEXT t
1310 STOP
1400 INK 0: PLOT 8,48: DRAW 30,0
: DRAW 0,-40
1410 PLOT 30+8,28: DRAW 30,0: DR
AW 0,-20
1420 STOP
1430 CLS
2000 CLS : INK 0
2010 PRINT AT 1,5;"CINETICA CHIM
ICA"

```


- 255 -

```

2000>CLS : INK 0
2010 PRINT AT 1.5: "CINETICA CHIM
2020 PRINT AT 3.8: "ordinul III"
2030 PLOT 192.125: DRAW 5,-5,-1.
2040 INK 5
2050 FOR j=24 TO 27: PRINT AT 18
j: " ": NEXT j: FOR j=28 TO 29:
PRINT AT 17,j: " ": NEXT j: FOR i
=16 TO 13 STEP -1: FOR j=22 TO 2
9: PRINT AT i,j: " ": NEXT j: NEX
T 1
2060 INK 0: PRINT AT 6,9: "3A ->
P"
2070 INK 5: PRINT AT 7,10: " ": 1
NK 1: PRINT AT 7,15: " "
2080 PLOT 8,88: DRAW 0,-30: DRAW
160,0
2090 PLOT 9,88: PLOT 10,98
2100 FOR i=1 TO 5: PLOT 30*i+8,9
: PLOT 30*i+8,10: NEXT i
2110 PRINT AT 14,0: "C"
2120 PRINT AT 13,0: "A"
2130 PRINT AT 21,19: "S": PRINT A
T 21,16: "4": PRINT AT 21,12: "3":
PRINT AT 21,8: "2": PRINT AT 21,
4: "1"
2140 PRINT AT 21,21: "timpul"
2200 LET k=1: LET co=1
2210 FOR t=0 TO 5 STEP .1
2220 LET c=co/SQR (1+2*k*co*co*t
)
2225 LET x=1-c
2230 INK 0: PLOT t*30+8,c*80+8:
PLOT t*30+8,x*80+8
2231 IF x>0 THEN INK 1: LET x=1-
c
2232 FOR i=13 TO 16
2235 FOR j=22 TO 29
2240 IF x>RND THEN PRINT AT i,j:
" "
2242 NEXT j
2244 NEXT i
2246 FOR j=22 TO 28
2250 IF x>RND THEN PRINT AT 17,j
: " "
2252 NEXT j
2254 FOR j=24 TO 27
2260 IF x>RND THEN PRINT AT 18,j
: " "
2270 NEXT j
2280 LET m=-m: IF m<0 THEN INK 5
: LET x=c: GO TO 2232
2300 NEXT t
2310 STOP
2400 INK 0: PLOT 8,48: DRAW 45,0
: DRAW 0,-40
2410 PLOT 45+8,28: DRAW 180,0: D
RAW 0,-20
3000 OPEN #4,"a": LLIST #4,2000

```

EXPLOZIA TERMICA

```

10>CLS
20 PLOT 0,0: DRAW 0,175: DRAW
255,0: DRAW 0,-175: DRAW -255,0
30 POKE USR "M"+1,BIN 00001000
32 POKE USR "M"+2,BIN 00010100
33 POKE USR "M"+3,BIN 00010100
34 POKE USR "M"+4,BIN 00100010
35 POKE USR "M"+5,BIN 00100010
36 POKE USR "M"+6,BIN 01111111
230 PRINT AT 3,3: "Durata modela
rii": AT 5,5: " pentru MH=41 kcal"
: AT 7,9: " si Ea=51 kcal": AT 9,1:
" este de 1 min si 20 sec."
240 INPUT "entalpia de reactie
(de ex. -MH=41 kcal, pentru redu
cerea timpului de reactie la jum
atate la 82 kcal), -MH=": dh
245 INPUT "energia de activare
(de ex. 51 kcal/mol pentru reduc
erea timpului la jumătate la 50
kcal), E=": ea
250 CLS : INK 0: PRINT AT 1,7: "
EXPLOZIA TERMICA"
251 PLOT 0,0: DRAW 0,175: DRAW
255,0: DRAW 0,-175: DRAW -255,0
260 BORDER 1: PAPER 7
270 FOR i=4 TO 6: FOR j=12 TO 1
6: PRINT AT i,j: " ": NEXT j: NEX
T 1
275 PRINT AT 4,13: "?AZO?": AT 5,
13: "?ME-?": AT 6,13: "?TAN?"
280 PRINT AT 12,5: c=concentrat
ia": PRINT AT 13,5: T=temperatur
a": PRINT AT 14,5: p=presiunea":
PRINT AT 20,10: "timpul-->"
300 LET v=1: LET te=600: LET no
=.02
310 LET c=15: LET a=1e16: PRINT
AT 2,25: "-MH=": dh
320 LET dt=.01
330 LET r=1.987: PRINT AT 4,26:
"Ea=": ea
340 LET b=no
350 INK 0: PRINT AT 9,0: "c": AT
18,1: "T": AT 19,2: "p": AT 19,12: "1
": AT 19,23: "2 sec"
360 LET to=0: LET bo=no: LET te
o=te: LET po=.082*no*te
400 FOR t=0 TO 2.5 STEP dt
410 LET k=a*EXP (-1000*ea/(r*te
))
420 LET db=k*p*dt
430 LET b=b-db: IF b<=0 THEN IN
K 7: FOR i=4 TO 6: FOR j=12 TO 1
6: PRINT AT i,j: " ": NEXT j: NEX
T 1: FOR i=2 TO 8 STEP 3: FOR j=
2 TO 26 STEP 5: INK 0: FLASH 1:
PRINT AT i,j: " ": NEXT j: NEXT i
: LET b=0: LET te=2700
440 LET q=db*dh
450 LET dte=1000*q/(c*no)
455 LET p=no*.082*te/v
457 LET u=10+100*to: LET w=100*
(t-to)
460 PLOT 6+u,teo/20: DRAW w,(te
-teo)/20
462 PLOT u,5000*bo: DRAW w,5000
*(b-bo)
464 PLOT 10+u,25*po: DRAW w,25*
(p-po)
465 IF b<=0 THEN BEEP .5,-7: BE
EP .4,-4: BEEP .3,1: BEEP .1,8:
FLASH 0
466 LET to=t: LET teo=te: LET b
o=b: LET po=p
470 LET te=te+dte
480 NEXT t
490 STOP

```

CINETICA CHIMICĂ
ordinul I

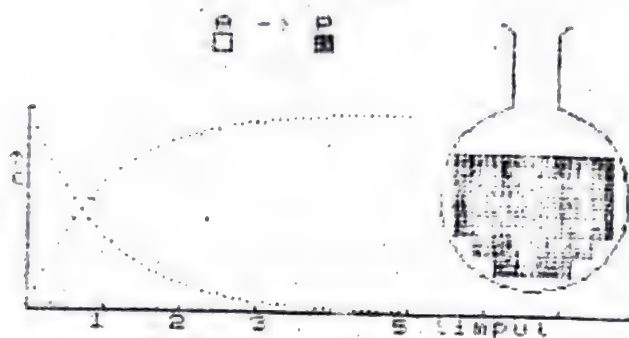


Fig. IX.1. fără timpi de înjumătățire

CINETICA CHIMICĂ
ordinul II

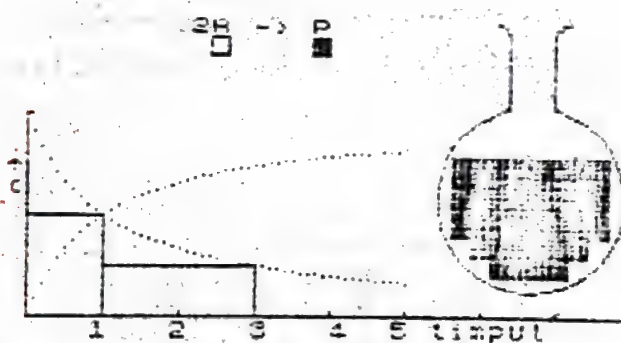


Fig. IX.2. cu timpi de înjumătățire

CINETICA CHIMICĂ
ordinul III

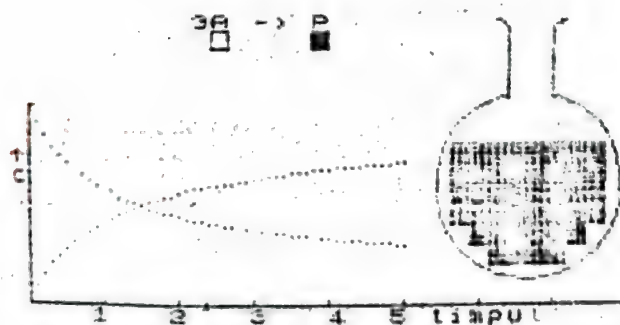


Fig. IX.3. fără timpi de înjumătățire

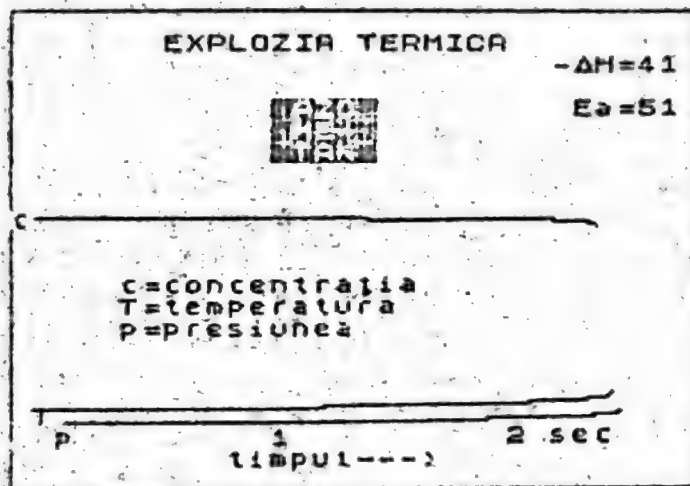


Fig. IX. 4. Înainte de explozie.



Fig. IX. 5. După explozie.

Anexa A.1. Barem de materiale care intră în dotarea posturilor de prim ajutor.

Nr. crt.	Denumirea materialului	Unit. măs.	Cantit.	Obs.
<u>Materiale de inventar</u>		buc.		
1.	Cutie de lemn 30x25x15 cm	buc.	1	
2.	Pensă anatomică	"	1	
3.	Foarfecă obișnuită	"	1	
4.	Garoa plastic 0,75 cm	"	1	
5.	Deschizător de gură	"	1	
6.	Pahar tip sport	"	1	
7.	Sticlă de 100 ml	"	1	pt. alcool
8.	Săpunieră din material plastic	"	1	
9.	Proșop	"	1	
<u>Materiale consumabile</u>				
10.	Atele de placaj simplu	"	2	
11.	Feșe tifon mici	"	2	In ambalaj de hirtie
12.	Feșe tifon mari	"	4	idem
13.	Vată hidrofilă	pachet	1	
14.	Ace de siguranță	duzină	1	
15.	Leocoplast 5/2	cutie	1	
16.	Săpun pulbere	cutie	1	
17.	Antinevralgice	buc.	20	
18.	Alcool sanitar	ml	100	
19.	Comprese sterile 10/8 x 50	cutie	1	
20.	Pansament 2/5	buc.	3	
21.	Săpun	"	1	
22.	Creion	"	1	
23.	Caieț	"	1	

NOTA . Pentru materialele de inventar se stabilește următoarea durată de utilizare: cutie de lemn - 10 ani; proșop - 3 ani; pensă - 3 ani; săpunieră - 3 ani; garoa - 1 an; pahar tip sport - 5 ani; deschizător de gură - 2 ani.

Anexa C.1

Unitatea de învățămînt

Facultatea

Catedra

Fișa colectivă de instructaj

Intocmită la data de

Subsemnatul(a) avînd funcția
de asistat de
am procedat astăzi la instruirea unui număr
de studenți din grupa , specificați în tabelul
anexat, în probleme de protecție a muncii specifice laboratorului
de chimie.

Prezentul instructaj este valabil pe o perioadă de șase luni
de la pînă la

Materialul predat :
.....
.....
.....

Semnături :

Instructor,

Asistat,

Tabel nominal

Anexă la fișa colectivă de instructaj din
..... pentru grupa

Am luat cunoștință de cele consemnate în fișa colectivă
de instructaj

nr. art.	Numele și prenumele	Semnătura studentului
1.		
2.		
3.		
.		
.		
.		

Anexa III.1. Entalpii de formare standard
a. Combinații anorganice

Substanța	ΔH_{298}^0 (kJ/mol)	Substanța	ΔH_{298}^0 (kJ/mol)
$Ag_2S(s)$	- 33,2	$MgO(s)$	- 601,24
$AgCl(s)$	-126,8	$MgCO_3(s)$	-1096,21
$Al_2O_3(\text{corindon})$	-1675,7	$MnO_2(s)$	- 519,65
$C(\text{diamant})$	1,897	$Mn_2O_3(s)$	- 959,65
$CO(g)$	-110,5	$NH_3(g)$	- 46,19
$CO_2(g)$	-393,51	$NH_4Cl(s)$	- 315,39
$CaCO_3(\text{calcit})$	-1206,8	$NO(g)$	90,37
$CaO(s)$	-635,1	$NO_2(g)$	33,89
$Ca(OH)_2(s)$	-986,2	$NaCl(s)$	- 410,9
$Cr_2O_3(s)$	-1141	$NaOH(s)$	- 426,6
$CuO(s)$	- 165,3	$PbO_2(s)$	- 276,6
$CuS(s)$	- 48,5	$Pb_3O_4(s)$	- 734,5
$FeO(s)$	- 263,68	$PbS(s)$	- 94,28
$Fe_3O_4(s)$	-1117,71	$SO_2(g)$	- 296,9
$Fe_2O_3(s)$	- 821,32	$SO_3(g)$	- 395,2
$FeS_2(s)$	- 177,40	$H_2S(g)$	- 20,15
$H_2O(g)$	- 241,84	$SnO_2(s)$	- 580,8
$H_2O(l)$	- 285,84	$WO_3(s)$	- 842,91
$HCl(g)$	- 92,30	$ZnO(s)$	- 349,0
$KCl(s)$	- 435,86	$ZnS(s)$	- 201
$KClO_3(s)$	- 391,20	$ZnCO_3(s)$	- 810,7

b. Substanțe organice

$CH_4(g)$ metan	- 74,85	$C_2H_5OH(l)$ etanol	- 277,5
$C_2H_6(g)$ etan	- 84,67	$C_2H_5OH(g)$	- 235,3
$C_2H_4(g)$ etenă	52,28	$CH_2O(g)$ formaldehidă	- 155,9
$C_2H_2(g)$ acetilenă	226,75	$HCOOH(l)$ ac.formic	- 422,8
$CH_3OH(g)$ metanol	- 201,2	$CH_3COOH(l)$ ac.acetic	- 484,9
$CH_3OH(l)$ metanol	- 238,7	$C_6H_6(l)$ benzen	49,04

c. Ioni hidrați (soluție infinit diluată)

Ionul	ΔH_{298}^0 (kJ/mol)	Ionul	ΔH_{298}^0 (kJ/mol)	Ionul	ΔH_{298}^0 (kJ/mol)
Al^{3+}	-524,7	H^+	0	Cl^-	- 167,46
Ca^{2+}	-542,97	Na^+	-239,66	NO_3^-	- 206,57
Fe^{2+}	- 87,9	NH_4^+	-132,80	OH^-	- 229,94
Fe^{3+}	- 47,7	Zn^{2+}	-154,42	SO_4^{2-}	- 907,51

Anexa IV.1. Potențialele standard ale unor elemente

nr. ort.	Reacția de electrod	\mathcal{E}^0 , volți
1	$K \rightleftharpoons K^+ + e^-$	- 2,92
2	$Na \rightleftharpoons Na^+ + e^-$	- 2,71
3	$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2 e^-$	- 2,34
4	$Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3 e^-$	- 1,66
5	$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2 e^-$	- 0,76
6	$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2 e^-$	- 0,44
7	$Co \rightleftharpoons Co^{2+} + 2 e^-$	- 0,29
8	$Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2 e^-$	- 0,25
9	$Sn \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2 e^-$	- 0,136
10	$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2 e^-$	-0,13
11	$1/2 H_2 \rightleftharpoons H^+ + e^-$	0
12	$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2 e^-$	+ 0,34
13	$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$	+ 0,79
14	$Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 3 e^-$	+ 1,42

Anexa IV.2. Elemente chimice

Denumirea	Simbol	Număr atomic	Masa atomică
Actiniu	Ac	89	227
Aluminiu	Al	13	26,981
Americiu	Am	95	243
Antimoniu	Sb	51	121,75
Argint	Ag	47	107,87
Argon	Ar	18	39,948
Arsen	As	33	74,922
Astatin	At	85	210
Aur	Au	79	196,967
Azot	N	7	14,007
Bariu	Ba	56	137,34
Beriliu	Be	4	9,012
Berkeliu	Bk	97	247
Bismut	Bi	83	208,98
Bor	B	5	10,811
Brom	Br	35	79,909
Cadmiu	Cd	112,40	112,40
Calciu	Ca	20	40,08
Californiu	Cf	98	251
Carbon	C	6	12,011
Ceriu	Ce	58	140,12
Cesiu	Cs	55	132,905
Clor	Cl	17	35,453
Cobalt	Co	27	58,933
Crom	Cr	24	51,996
Cupru	Cu	29	63,54
Curiu	Cm	96	247
Dispresiu	Dy	66	162,50
Einsteiniu	Es	99	254
Erbiu	Er	68	167,26
Europiu	Eu	63	151,96
Fier	Fe	26	55,847
Fermiu	Fm	100	253
Fluor	F	9	18,998
Fosfor	P	15	30,974
Franciu	Fr	87	223

1.	2.	3.	4.
Gadoliniu	Gd	64	157,25
Galiu	Ga	31	69,72
Germaniu	Ge	32	72,59
Hafniu	Hf	72	178,49
Heliu	He	2	4,003
Hidrogen	H	1	1,007897
Holmiu	Ho	67	164,93
Indiu	In	49	114,82
Iod	I	53	126,904
Iridiu	Ir	77	192,2
Kripton	Kr	36	83,80
Lantan	La	57	138,91
Lawrenciu	Lw	103	257
Litiu	Li	3	6,939
Lutețiu	Lu	71	174,97
Magneziu	Mg	12	24,312
Mangan	Mn	25	54,938
Mendeleeviu	Md	101	256
Mercur	Hg	80	200,59
Molibden	Mo	42	95,94
Neodim	Nd	60	144,24
Neon	Ne	10	20,183
Neptuniu	Np	93	237
Nichel	Ni	28	58,71
Niobiu	Nb	41	92,906
Nobeliu	No	102	254
Osmiu	Os	76	190,2
Oxigen	O	8	15,99931
Paladiu	Pd	46	106,4
Platină	Pt	78	195,09
Plumb	Pb	82	207,19
Plutoniu	Pu	94	242
Poloniu	Po	84	210
Potasiu	K	19	39,102
Praseodim	Pr	59	140,907
Prometiū	Pm	61	147
Protactiniu	Pa	91	231
Radiu	Ra	88	226

1.	2.	3.	4.
Radon	Rn	86	222.
Reniu	Re	76	186,2
Rodiu	Rh	45	102,90
Rubidiu	Rb	37	85,47
Ruteniu	Ru	44	101,07
Samariu	Sm	62	150,35
Scandiu	Sc	21	44,956
Seleniu	Se	34	78,96
Siliciu	Si	14	28,086
Sodiu	Na	11	22,989
Staniu	Sn	50	118,69
Stronțiu	Sr	38	87,62
Sulf	S	16	32,064
Taliu	Tl	81	204,37
Tantal	Ta	73	180,948
Technetiū	Tc	43	99
Telur	Te	52	127,60
Terbiu	Tb	65	158,924
Titan	Ti	22	47,90
Toriu	Th	90	232,04
Tuliu	Tm	69	168,934
Uraniu	U	92	238,03
Vanadiu	V	23	50,942
Wolfram	W	74	183,85
Xenon	Xe	54	131,30
Yterbiu	Yb	70	173,04
Ytriu	Y	39	88,905
Zinc	Zn	30	65,37
Zirconiu	Zr	40	91,22

ANEXA V.1.1.

SOLUTII DE CURATIRE CHIMICA A PRODUSILOR DE COROZIUNE

Materialul	Reactivi	Timp, [min]	Tempera- tură, [°C]	Observații
Aliaje de alumi- niu	2% CrO_3 5% H_3PO_4	10	79-85	Se aplică atunci când utilizarea acidului azotic nu a dat rezul- tat.
Fier și oțel	20% NaOH 200 g/t pul- bere de zinc	5	Fierbere	
	HCl conc. 50 g/t $\text{SnCl}_2 + 2 \text{O}$ g/l SbCl_3	Până la curăți- re.	Rece	
Cupru și aliaje- le de cupru	15-20% HCl sau 5-10 % H_2SO_4	2-3 2-3	Temp.am- biantă	Până la luciu metalic
Magneziu și ali- aje de magneziu	15% CrO_3 1% AgCrO_4	15	Fierbere	Evitarea conta- minării cu clo- ruri.
Nichel și aliaje de nichel	15-20% HCl sau 10% H_2SO_4	Până la curăți- re	Temp.am- biantă	
Oțel inoxidabil	10% HNO_3	Până la cărăți- re.	Fierbere	
Staniu și alia- je de staniu	15% Na_3PO_4	10	Fierbere	
Zinc	10% NH_4Cl se continuă cu 5% CrO_3 și 1% AgNO_3	5 20s	Fierbere	Până la luciu metalic
	Soluție con- centrată de $\text{H}_3\text{C-COONH}_4$	Până se curăță	Temp.am- biantă	Până la luciu metalic
	100 g/t NaOH	15	Temp.am- biantă	Până la luciu metalic.

Anexa VII.1. Presiunea vaporilor saturați de apă la diferite temperaturi, mm col. Hg.

Temp. °C	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8
0	4,579	4,647	4,715	4,785	4,855
15	12,788	12,953	13,121	13,290	13,461
16	13,634	13,809	13,987	14,166	14,347
17	14,530	14,715	14,903	15,092	15,284
18	15,477	15,673	15,871	16,071	17,272
19	16,477	16,685	16,894	17,105	17,319
20	17,535	17,753	17,753	17,794	18,422
21	18,650	18,880	19,113	19,349	19,587
22	19,827	20,070	20,316	20,565	20,815
23	21,068	21,324	21,583	21,845	22,110
24	22,377	22,648	22,922	23,198	23,476
25	23,756	24,039	24,326	24,617	24,912
26	25,209	25,509	25,812	26,117	26,426
27	26,739	27,055	27,374	27,695	28,028
28	28,349	28,680	29,015	29,354	29,697
29	30,043	30,392	30,745	31,102	31,461
30	31,824	32,191	32,561	32,934	33,312
31	33,695	34,082	34,471	34,874	35,261
32	35,663	36,068	36,477	36,891	37,308
33	37,729	38,155	38,584	39,018	39,457
34	39,898	40,344	40,796	41,251	41,710
35	42,175	42,644	43,117	43,595	44,078
36	44,563	45,054	45,549	46,050	46,556
37	47,067	47,582	48,102	48,627	49,157
38	49,692	50,231	50,774	51,223	51,879
39	52,442	53,009	53,580	54,156	54,737
40	55,324	55,910	56,51	57,11	57,72
100	760,00	765,45	770,93	776,44	782,00

Anexa VII.2. Transformarea densității $d_{15,56}^{15,56}$ în d_4^{20} și invers

Densitatea $d_{15,56}^{15,56}$ de trecut în d_4^{20} sau invers	Numărul ce trebuie scăzut, respectiv adăugat, la densitate	Densitatea $d_{15,56}^{15,56}$ de trecut în d_4^{20} sau invers	Numărul ce trebuie scăzut, respectiv adăugat la densitate
0,700 ... 0,710	0,0051	0,830...0,840	0,0044
0,710 ... 0,720	0,0050	0,840...0,850	0,0043
0,720 ... 0,730	0,0050	0,850...0,860	0,0042
0,730 ... 0,740	0,0049	0,860...0,870	0,0042
0,740 ... 0,750	0,0049	0,870...0,880	0,0041
0,750 ... 0,760	0,0048	0,880...0,890	0,0041
0,760 ... 0,770	0,0048	0,890...0,900	0,0040
0,770 ... 0,780	0,0047	0,900...0,910	0,0040
0,780 ... 0,790	0,0046	0,910...0,920	0,0039
0,790 ... 0,800	0,0046	0,920...0,930	0,0038
0,800 ... 0,810	0,0045	0,930...0,940	0,0038
0,810 ... 0,820	0,0045	0,940...0,950	0,0037
0,820 ... 0,830	0,0044		

Anexa VII.3. Coeficient de corecție pentru temperatură

Densitate d_4^t	Coeficient de corecție C la o variație a temp. de 1°C	Densitate d_4^t	Coeficient de corecție C la o variație a temp., de 1°C
0,70	0,000910	0,86	0,000685
0,71	0,000884	0,87	0,000673
0,72	0,000870	0,88	0,000660
0,73	0,000857	0,89	0,000647
0,74	0,000844	0,90	0,000633
0,75	0,000831	0,91	0,000620
0,76	0,000818	0,92	0,000607
0,77	0,000805	0,93	0,000594
0,78	0,000792	0,94	0,000581
0,79	0,000778	0,95	0,000567
0,80	0,000765	0,96	0,000554
0,81	0,000752	0,97	0,000541
0,82	0,000738	0,98	0,000528
0,83	0,000712		
0,85	0,000699		

Bibliografie

1. Dumitru, Gh., Ilieș, M., Ioniță, R., Stoian, A., Kuzman Anton, R., Mihăilă, Gh. și Demian, N., Chimie pentru ingineri mecanici, Editura didactică și pedagogică, București, 1981.
2. Vermeșan, E., Horovitz, O., Pică, E., Damian, L. și Sîrbu, C., Chimie - lucrări practice, I.P.C.N., 1988.
3. Mihăilă, Gh., Luca, C. și Bezdadea, M., Lucrări practice de chimie, I.P.I., 1978.
4. Onu, P., Naum, N., Gânju, D. și Leonte, A., Lucrări practice de chimie generală și analize tehnice, I.P.I., 1987.
5. Mironescu, M., Tutoveanu, A., Tehnica lucrărilor de laborator, Editura tehnică, București, 1967.
6. Calu, N., Berdan, I. și Sandu, I., Indrumar de lucrări practice de chimie anorganică, partea I, I.P.I., 1989.
7. Tomescu, M. și Cihodaru, L., Aplicații de calcul chimic pentru ingineri, Editura tehnică, București, 1983.
8. Demian, N., Butuceanu, E., Demetrescu, I., Iurconi, E. și Popescu, B., Aplicații și probleme de chimie generală, Editura didactică și pedagogică, București, 1980.
9. Mărculețiu, V.T., Stoica, L. și Constantinescu, I., Aplicații de calcul în chimia generală și anorganică, Editura tehnică, București, 1981.
10. Niac, G., Voiculescu, V., Bălea, I. și Preda, M., Formule, tabele, probleme de chimie fizică, Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1984.
11. Davies, Jr. J.E., Mac Nab, W.K., Haenisch, E.L., Mc Clellan, A.L. și O'Connor, R.P., "Chimie" experiențe și principii, Editura științifică și enciclopedică, București, 1983.
12. Liteanu, C. și Hopîrteanu, E., Chimie analitică cantitativă - Volumetria, Editura didactică și pedagogică, București, 1979.
13. Vermeșan, E., Ionescu, I. și Urseana, A., Chimie metalurgică, Editura didactică și pedagogică, București, 1981.
14. Pavelescu, D., Mușat, M. și Tudor, A., Tribologie, Editura didactică și pedagogică, București, 1977.
15. Marincas, D. și Negruș, E., Combustibili, lubrefianți și materiale speciale pentru automobile, Editura didactică și pedagogică, București, 1977.

16. Bozzelli, J.W. și Barat, R.B., J.Chem.Educ., 56, 675 (1979).
17. Kaufman, G.B., J.Chem.Educ., 58, 802 (1981).
18. Pascal, P., Nouveau traite de chimie minerales, vol.II.1, Mason, Paris, 1966, p.523.
19. Anderson, R.C., J.Chem.Educ., 44, 248 (1967).
20. Celdran, R. și Gonzalo, P., J.Chem.Educ., 65, 730 (1988).
21. Bieger, Th.N., J.Chem.Educ., 56, 409 (1979).
22. East, G.C. și Hassel, S., J.Chem.Educ., 60, 69 (1983).
23. Orchard, S.W., J.Chem.Educ., 58, 409 (1981).
24. Chesick, J.B., J.Chem.Educ., 65, 599 (1988).
25. Niac, G., Fișe de chimie fizică - Termodinamica și cinetica, Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1982, p.103.